

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 3 0 日
Date of Application:

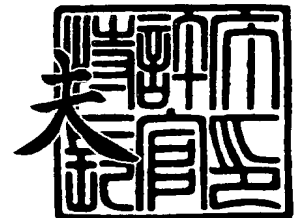
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 8 7 8 1 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 8 7 8 1 5]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願
【整理番号】 FSP-04207
【提出日】 平成14年 9月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/11
G03F 7/00 503
B41N 1/14

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 加納 丈嘉

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 川村 浩一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材及び親水性表面からなる支持体上に、画像形成層を設けた平版印刷版原版であって、

前記親水性表面が、前記基材上に設けられた、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層に、重合性基を有する親水性化合物を直接結合させて形成されることを特徴とする平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な支持体を有する平版印刷版原版に関し、特に、感度及び汚れ性に優れた、ポジ型及びネガ型の両方の態様を採ることができる平版印刷版原版に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、平版印刷版の支持体として用いる親水性基板又は親水性層としては、陽極酸化されたアルミ基板、若しくは更に親水性を上げるためにこの陽極酸化されたアルミ基板をシリケート、ポリビニルホスホン酸、ポリビニル安息香酸などの下塗り剤で処理された基板又は親水性層が用いられてきた（例えば、特許文献 1 参照。）。これらアルミ支持体を用いた親水化基板若しくは親水性層に関する研究が盛んに行われている。また、感光層の下塗り層としてスルホン酸基を有するポリマーを使用する技術も記載されている（例えば、特許文献 2 参照。）。

【0 0 0 3】

一方、アルミの様な金属支持体を用いず P E T（ポリエチレンフタレート）、セルロースアセテートなどのフレキシブルな支持体を用いたときの親水性層に関しては、親水性ポリマーと疎水性ポリマーとからなる膨潤親水層（例えば、特許文献 3 参照。）、マイクロポーラスな親水性架橋シリケート表面を有する P E T

支持体（例えば、特許文献4参照。）、また、親水性ポリマーを含有し加水分解されたテトラアルキルオルソシリケートで硬化された親水性層（例えば、特許文献5又は6参照。）、等の様な技術が知られている。

【0004】

これらの親水性層は、印刷開始時に汚れの生じない印刷物が得られる平版印刷版を与えたが、実用的な観点から親水性層の更なる親水性の向上と、より厳しい印刷条件においても、汚れの生じない印刷物が得られる平版印刷版用原版が望まれていた。

【0005】

そこで、上記の問題点を解決するために、親水性表面グラフト層を利用した新規親水性層が開発されている（例えば、特許文献7参照）。しかし、この方法ではグラフト重合を行う際に、プラズマ、 γ 線、電子線などを照射しなければならず、製造適性という点で問題があった。

また、ポリマーに結合した光重合開始剤を用い、光重合開始剤を固定化した光重合開始層（例えば、特許文献8参照。）を用いて、その上に、親水性表面グラフト層を形成して親水性層を形成する方法もある。しかしながら、この方法について本発明者が検討を行ったところ、グラフト重合反応による親水性層を形成する際、光重合開始層にグラフト重合のためのモノマー溶液を接触させると、その溶液中に光重合開始層中の光重合開始成分が溶出してしまい、その結果、モノマー溶液中で重合反応が起こり、光重合開始層と結合していないホモポリマーが層表面に副生してしまう問題があった。この問題により、一部の高分子鎖の末端が基材に化学結合していないポリマーができてしまい、画像部に湿し水を呼び込みやすくなり、画像部における記録層と基板との密着不良を引き起こし、印刷性能、特に、耐刷性の低下の要因となっていた。

【0006】

【特許文献1】

特開平7-1853号公報

【特許文献2】

特開昭59-101651号公報

【特許文献3】

特開平8-292558号公報

【特許文献4】

欧州特許第0709228号明細書

【特許文献5】

特開平8-272087号公報

【特許文献6】

特開平8-507727号公報

【特許文献7】

特開2001-166491号公報

【特許文献8】

特開平11-43614号公報

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

従って、本発明の目的は、厳しい印刷条件においても、印刷汚れ性が改善されると共に耐刷性に優れ、汚れの無い高品質の画像を多数形成可能なポジ型又はネガ型の平版印刷版原版を提供することにある。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

本発明者は、上記の目的を達成すべく検討した結果、親水性が高く、また、その持続性に優れた親水性表面を備える支持体上に、画像形成層を形成することによって問題が解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明の平版印刷版原版は、基材及び親水性表面からなる支持体上に、画像形成層を設けた平版印刷版原版であって、

前記親水性表面が、前記基材上に設けられた、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層に、重合性基を有する親水性化合物を直接結合させて形成されることを特徴とする。

【0010】

本発明の作用は明確ではないが、以下のように推測される。

本発明の平版印刷版原版における支持体の親水性表面は、架橋性基、及び、重合開始能を有する官能基を有するポリマーを含み、その架橋性基を用いて架橋反応により固定化され、膜性が非常に優れた状態の重合開始層に、重合性基を有する親水性化合物を直接結合させて作成される親水性グラフトポリマーが存在する表面である。かかる親水性表面を形成する際に用いられる重合開始層は、優れた膜性を有するため、親水性化合物が溶解している溶液と接触させた際に、その溶液に重合開始層中の開始剤成分が溶出することを防止することができ、更に、これによりホモポリマーの副生も抑制することができる。したがって、本発明の平版印刷版原版における支持体の親水性表面は、所定の領域において、重合開始層の表面に形成された親水性化合物鎖の全てがその末端において該重合開始層に直接化学結合しているグラフト構造（グラフトポリマー）が生成していることになり、高い親水性と、その耐久性が向上するものと思われる。

その結果、本発明の平版印刷版原版を露光後、非画像部領域の画像形成層がアルカリ性現像液により速やかに除去されると、該非画像部領域には運動性が高く親水性に優れた親水性表面による優れた親水性が発現され、印刷時に供給される湿し水の給排水速度が速くなり、その優れた親水性により非画像部の汚れを効果的に抑制し得るものと推測される。また、親水性表面付近においてホモポリマーの副生が抑制されていることから、湿し水による画像部における記録層と支持体との密着不良を防止することができ、耐刷性の向上も達成できると推測される。

【0011】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の平版印刷版原版を詳細に説明する。

本発明の平版印刷版原版は、基材及び親水性表面からなる支持体上に、画像形成層を設けた平版印刷版原版であって、

前記親水性表面が、前記基材上に設けられた、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層に、重合性基を有する親水性化合物を直接結合させて形成されることを特徴とす

る。

以下、本発明の平版印刷版原版を構成する支持体及びポジ型記録層について詳細に説明する。

【0012】

<基材及び親水性表面からなる支持体>

[親水性表面]

本発明に用いられる支持体における親水性表面とは、基材上に設けられた、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層に、重合性基を有する親水性化合物を直接結合させて形成されるものである。

【0013】

[重合開始層]

まず、親水性表面を形成する際に用いられる重合開始層について説明する。この重合開始層は、任意の基材上に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなるものである。

以下に、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマー（以下、適宜、特定重合開始ポリマーと称する。）について説明する。

【0014】

この特定重合開始ポリマーは、重合開始能を有する官能基（以下、適宜、重合開始基と称する。）を有する共重合成分と、架橋性基を有する共重合成分と、を含む共重合体であることが好ましい。

【0015】

（重合開始能を有する官能基を有する共重合成分）

特定重合開始ポリマーを構成する重合開始基を有する共重合成分としては、以下の重合開始能を有する構造がペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基からなることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、重合開始能を有する官能基と、が共に存在する構造を有する。

重合開始能を有する構造としては、（a）芳香族ケトン類、（b）オニウム塩

化合物、(c)有機過酸化物、(d)チオ化合物、(e)ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(f)ケトオキシムエステル化合物、(g)ボレート化合物、(h)アジニウム化合物、(i)活性エステル化合物、(j)炭素ハロゲン結合を有する化合物、(k)ピリジウム類化合物等が挙げられる。以下に、上記(a)～(k)の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

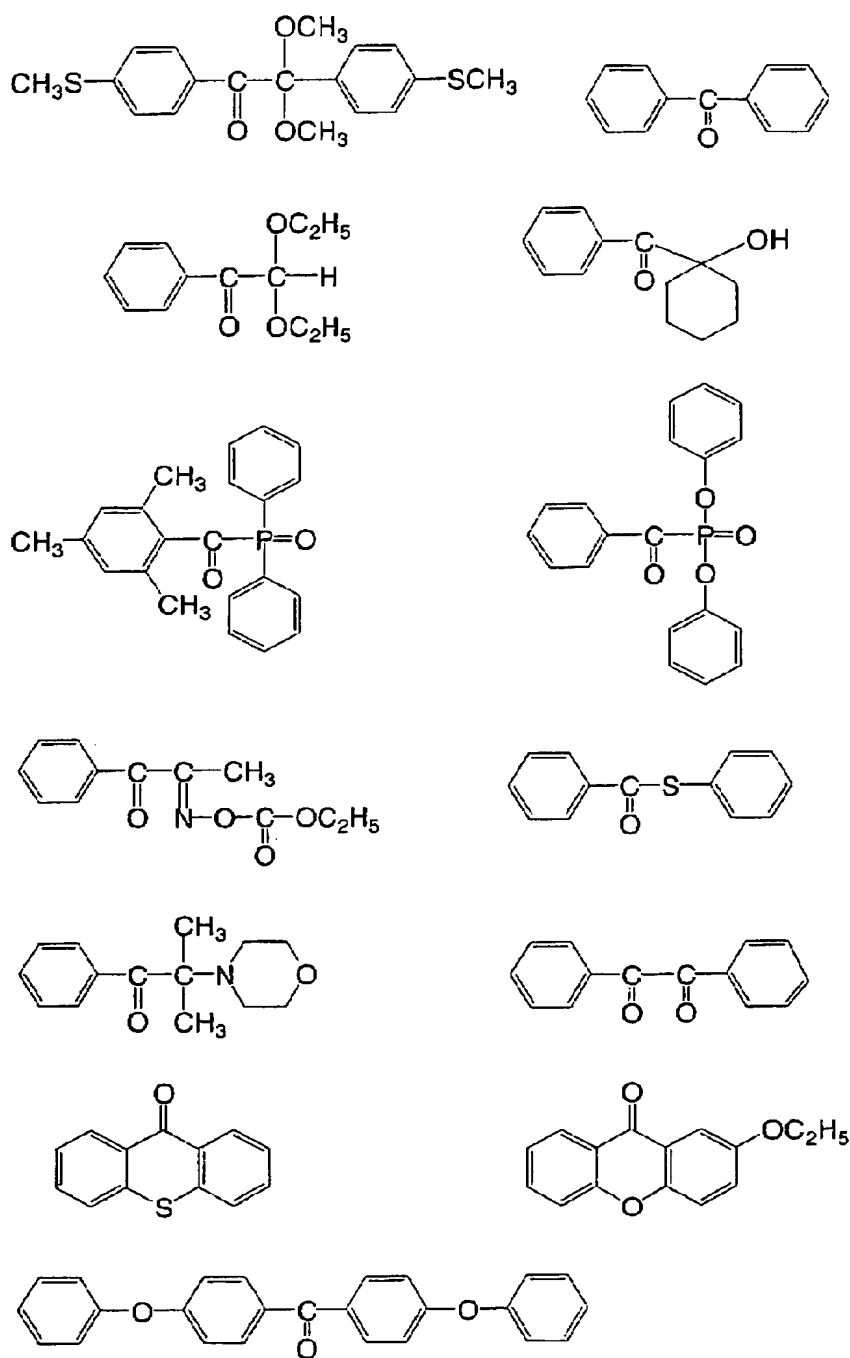
【0016】

(a) 芳香族ケトン類

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(a)芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek (1993), p 77-117記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

【0017】

【化1】



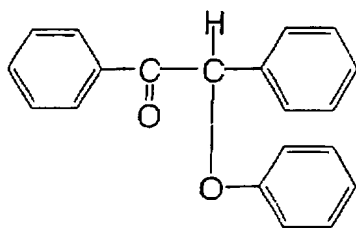
【0018】

中でも、特に好ましい (a) 芳香族ケトン類の例を以下に列記する。

特公昭47-6416記載の α -チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-3981記載のベンゾインエーテル化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0019】

【化2】

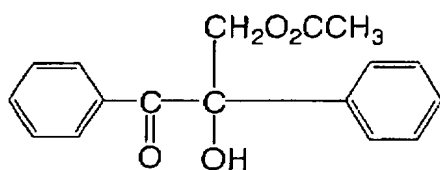


【0020】

特公昭47-22326記載の α -置換ベンゾイン化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0021】

【化3】

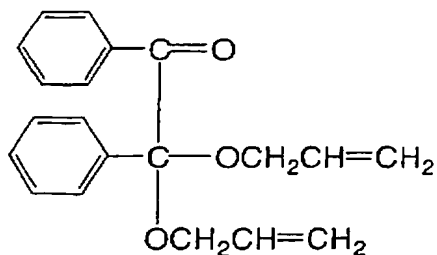


【0022】

特公昭47-23664記載のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭60-26483記載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0023】

【化4】



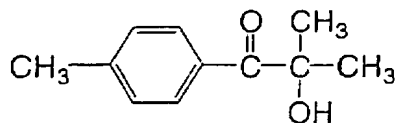
【0024】

特公昭60-26403、特開昭62-81345記載のベンゾインエーテル

類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0025】

【化5】

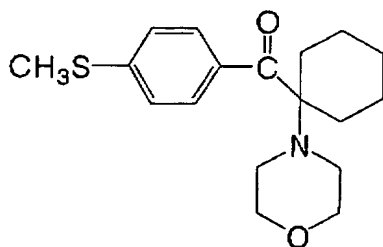
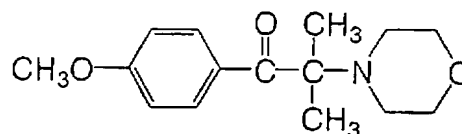
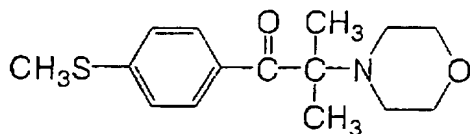


【0026】

特公平1-34242、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の α -アミノベンゾフェノン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0027】

【化6】

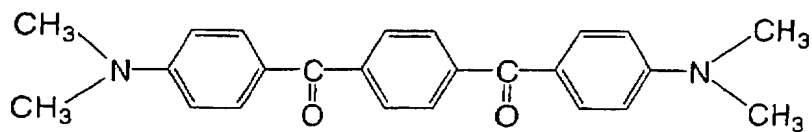


【0028】

特開平2-211452記載のp-ジ（ジメチルアミノベンゾイル）ベンゼン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0029】

【化 7】

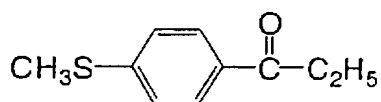


【0030】

特開昭 61-194062 記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0031】

【化 8】

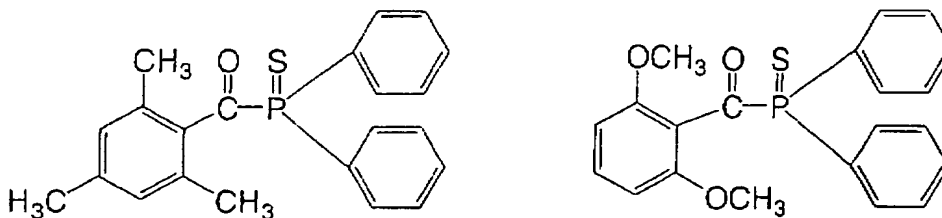


【0032】

特公平 2-9597 記載のアシルホスフィンスルフィド、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0033】

【化 9】

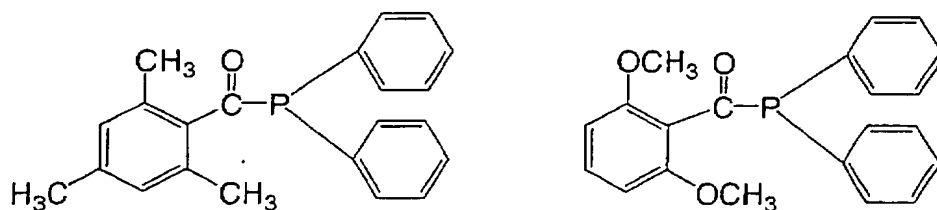


【0034】

特公平 2-9596 記載のアシルホスフィン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0035】

【化10】



【0036】

また、特公昭63-61950記載のチオキサントン類、特公昭59-42864記載のクマリン類等を挙げることができる。

【0037】

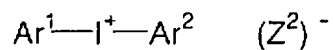
(b) オニウム塩化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(b)オニウム塩化合物としては、下記一般式(1)～(3)で表される化合物が挙げられる。

【0038】

【化11】

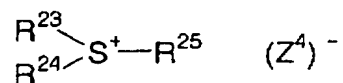
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



【0039】

一般式(1)中、 Ar^1 と Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する

場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。(Z²)-はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、カルボン酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0040】

一般式(2)中、Ar³は、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数 12 個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。(Z³)-は(Z²)-と同義の対イオンを表す。

【0041】

一般式(3)中、R²³、R²⁴及びR²⁵は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。(Z⁴)-は(Z²)-と同義の対イオンを表す。

【0042】

本発明において、好適に用いることのできる(b)オニウム塩化合物の具体例としては、特開 2001-133969 号公報の段落番号[0030]～[0033]、特開 2001-305734 号公報の段落番号[0048]～[0052]、及び、特開 2001-343742 号公報の段落番号[0015]～[0046]に記載されたものなどを挙げることができる。

【0043】

(c) 有機過酸化物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(c)有機過酸化物としては、分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)ブタン、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、ターシャリーブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス(ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-キサノイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、メタートルオイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリーブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシラウレート、ターシャリーカーボネート、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (クミ

ルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ (t-ブチルパーオキシ二水素二フタレート)、カルボニルジ (t-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート) 等が挙げられる。

【0044】

これらの中でも、3, 3' 4, 4' -テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましく用いられる。

【0045】

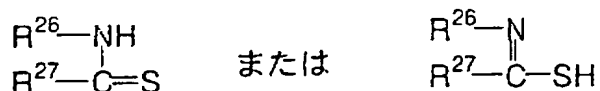
(d) チオ化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (d) チオ化合物としては、下記一般式 (4) で示される構造を有する化合物が挙げられる。

【0046】

【化12】

一般式 (4)



【0047】

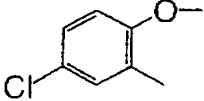
(一般式 (4) 中、 R^{26} はアルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R^{27} は水素原子又はアルキル基を示す。また、 R^{26} と R^{27} は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい5員ないし7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。)

上記一般式 (4) におけるアルキル基としては炭素原子数1～4個のものが好

ましい。また、アリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数 6 ～ 10 個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトシキ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。R²⁷は、好ましくは炭素原子数 1 ～ 4 個のアルキル基である。一般式 (4) で示されるチオ化合物の具体例としては、下記に示すような化合物が挙げられる。

【0048】

【表 1】

No.	R^{26}	R^{27}
1	$-H$	$-H$
2	$-H$	$-CH_3$
3	$-CH_3$	$-H$
4	$-CH_3$	$-CH_3$
5	$-C_6H_5$	$-C_2H_5$
6	$-C_6H_5$	$-C_4H_9$
7	$-C_6H_4Cl$	$-CH_3$
8	$-C_6H_4Cl$	$-C_4H_9$
9	$-C_6H_4-CH_3$	$-C_4H_9$
10	$-C_6H_4-OCH_3$	$-CH_3$
11	$-C_6H_4-OCH_3$	$-C_2H_5$
12	$-C_6H_4-OC_2H_5$	$-CH_3$
13	$-C_6H_4-OC_2H_5$	$-C_2H_5$
14	$-C_6H_4-OCH_3$	$-C_4H_9$
15	$-(CH_2)_2-$	
16	$-(CH_2)_2-S-$	
17	$-CH(CH_3)-CH_2-S-$	
18	$-CH_2-CH(CH_3)-S-$	
19	$-C(CH_3)_2-CH_2-S-$	
20	$-CH_2-C(CH_3)_2-S-$	
21	$-(CH_2)_2-O-$	
22	$-CH(CH_3)-CH_2-O-$	
23	$-C(CH_3)_2-CH_2-O-$	
24	$-CH=CH-N(CH_3)-$	
25	$-(CH_2)_3-S-$	
26	$-(CH_2)_2-CH(CH_3)-S-$	
27	$-(CH_2)_3-O-$	
28	$-(CH_2)_5-$	
29	$-C_6H_4-O-$	
30	$-N=C(SCH_3)-S-$	
31	$-C_6H_4-NH-$	
32		

【0049】

(e) ヘキサアリールビイミダゾール化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (e) ヘキサアリー
ルビイミダゾール化合物としては、特公昭 45-37377 号、特公昭 44-8
6516 号記載のロフィンダイマー類、例えば、2, 2'-ビス (o-クロロフ
ェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス
(o-ブromoフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾー
ル、2, 2'-ビス (o, p-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テト
ラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4'
, 5, 5'-テトラ (m-メトキシフェニル) ビイミダゾール、2, 2'-ビス
(o, o'-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミ
ダゾール、2, 2'-ビス (o-ニトロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テト
ラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-メチルフェニル) -4, 4'
, 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-トリフルオ
ロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げら
れる。

【0050】

(f) ケトオキシムエステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (f) ケトオキシム
エステル化合物としては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-ア
セトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-
オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-
フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパ
ン-1-オン、3-p-トルエンシルホニルオキシイミノブタン-2-オン、2
-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げ
られる。

【0051】

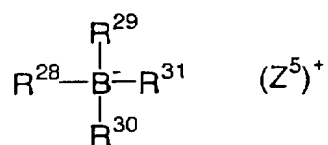
(g) ボレート化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (g) ボレート化
合物の例としては、下記一般式 (5) で表される化合物を挙げることができる。

【0052】

【化 13】

一般式 (5)



【0053】

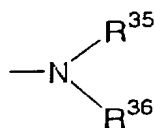
(一般式 (5) 中、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は互いに同一でも異なってもよく、各々置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアルキニル基、又は置換若しくは非置換の複素環基を示し、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} はその 2 個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} のうち、少なくとも 1 つは置換若しくは非置換のアルキル基である。 (Z^5)⁺ はアルカリ金属カチオン又は第 4 級アンモニウムカチオンを示す。)

【0054】

上記 R^{28} ～ R^{31} のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数 1～18 のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子 (例えば、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ など)、シアノ基、ニトロ基、アリール基 (好ましくは、フェニル基)、ヒドロキシ基、 $-\text{COOR}^{32}$ (ここで R^{32} は、水素原子、炭素数 1～14 のアルキル基、又はアリール基を示す)、 $-\text{OCOR}^{33}$ 又は $-\text{OR}^{34}$ (ここで R^{33} 、 R^{34} は炭素数 1～14 のアルキル基、又はアリール基を示す)、及び下記式で表されるものを置換基として有するものが含まれる。

【0055】

【化 14】



【0056】

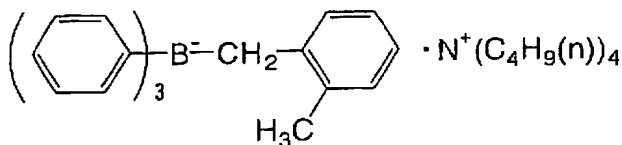
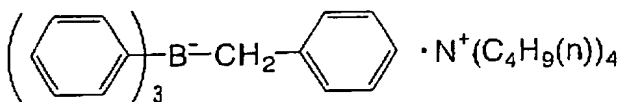
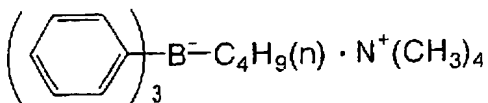
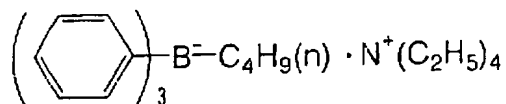
(式中、 R^{35} 、 R^{36} は独立して水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリール基を示す)

【0057】

上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの1～3環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数1～14のアルキル基を有するものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルケニル基としては、炭素数2～18の直鎖、分枝、環状のものが含まれ、置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルキニル基としては、炭素数2～28の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ の複素環基としてはN、S及びOの少なくとも1つを含む5員環以上、好ましくは5～7員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式(5)で示される化合物例としては具体的には米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号に記載されている化合物及び以下に示すものが挙げられる。

【0058】

【化15】



【0059】

(h) アジニウム化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(h) アジニウム塩化合物としては、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、特開昭63-143537号並びに特公昭46-42363号記載のN-O結合を有する化合物群を挙げることができる。

【0060】

(i) 活性エステル化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(i) 活性エステル化合物としては、特公昭62-6223記載のイミドスルホネート化合物、特公昭63-14340号、特開昭59-174831号記載の活性スルホネート類を挙げることができる。

【0061】

(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物

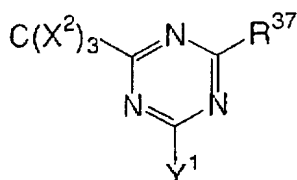
本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい(j) 炭素ハロゲン

結合を有する化合物としては、下記一般式(6)から(12)のものを挙げることができる。

【0062】

【化16】

一般式(6)



【0063】

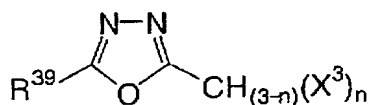
上記一般式(6)で表される化合物。

(一般式(6)中、X²はハロゲン原子を表わし、Y¹は-C(X²)₃、-NH₂、-NHR³⁸、-NR³⁸、-OR³⁸を表わす。ここでR³⁸はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。また、R³⁷は-C(X²)₃、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基を表わす。)

【0064】

【化17】

一般式(7)



【0065】

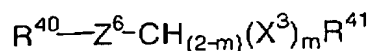
上記一般式(7)で表される化合物。

(一般式(7)中、R³⁹は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ニトロ基又はシアノ基であり、X³はハロゲン原子であり、nは1~3の整数である。)

【0066】

【化18】

一般式(8)



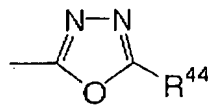
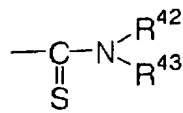
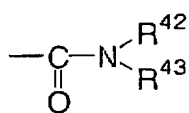
【0067】

上記一般式(8)で表される化合物。

(一般式(8)中、 R^{40} は、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{41} は、以下に示す基又はハロゲンであり、 Z^6 は $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 又は $-SO_2-$ である。また、 X^3 はハロゲン原子であり、 m は1又は2である。)

【0068】

【化19】



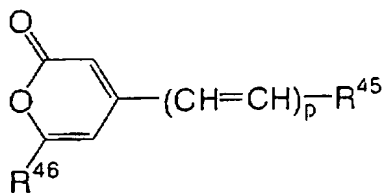
【0069】

(式中、 R^{42} 、 R^{43} はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{44} は一般式(6)中の R^{38} と同じである。)

【0070】

【化20】

一般式(9)



【0071】

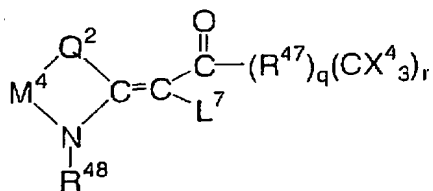
上記一般式(9)で表される化合物。

(一般式(9)中、 R^{45} は置換されていてもよいアリール基又は複素環式基であり、 R^{46} は炭素原子1～3個を有するトリハロアルキル基又はトリハロアルケニル基であり、 p は1、2又は3である。)

【0072】

【化21】

一般式(10)



【0073】

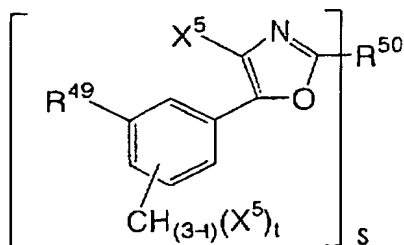
上記一般式(10)で表わされるトリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物。

(一般式(10)中、 L^7 は水素原子又は式： $CO-(R^{47})_q(C(X^4)_3)_r$ の置換基であり、 Q^2 はイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1,2-イレン基、1,2-フェニレン基又はN-R基であり、 M^4 は置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は1,2-アリーレン基であり、 R^{48} はアルキル基、アラルキル基又はアルコシアルキル基であり、 R^{47} は炭素環式又は複素環式の2価の芳香族基であり、 X^4 は塩素、臭素又はヨウ素原子であり、 $q=0$ 及び $r=1$ であるか又は $q=1$ 及び $r=1$ 又は2である。)

【0074】

【化22】

一般式(11)



【0075】

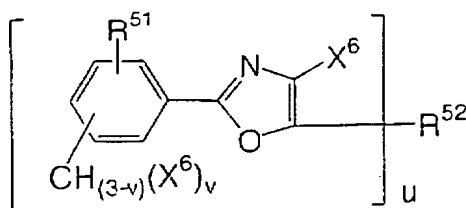
上記一般式(11)で表わされる4-ハロゲノ-5-(ハロゲノメチルフェニル)-オキサゾール誘導体。

(一般式(11)中、 X^5 はハロゲン原子であり、 t は1~3の整数であり、 s は1~4の整数であり、 R^{49} は水素原子又は $CH_{3-t}X^5_t$ 基であり、 R^{50} は s 価の置換されていてもよい不飽和有機基である)

【0076】

【化23】

一般式(12)



【0077】

上記一般式(12)で表わされる2-(ハロゲノメチルフェニル)-4-ハロゲノ-オキサゾール誘導体。

(一般式(12)中、 X^6 はハロゲン原子であり、 v は1~3の整数であり、 u は1~4の整数であり、 R^{51} は水素原子又は $CH_{3-v}X^6_v$ 基であり、 R^{52} は u 価の置換されていてもよい不飽和有機基である。)

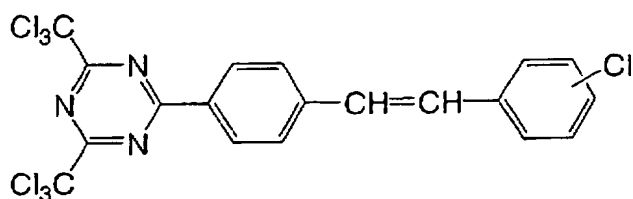
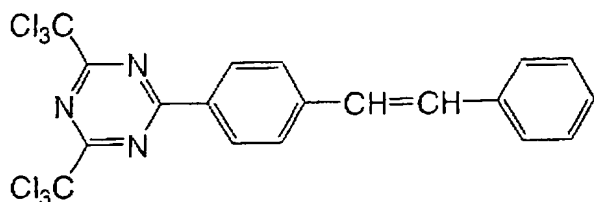
【0078】

このような炭素-ハロゲン結合を有する化合物の具体例としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924(1969)記載の化合物、例えば、2-フェニル4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2',4'-ジクロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロル

メチル) - S - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - n - ノニル - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (α , α , β - トリクロルエチル) - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許 1388492 号明細書記載の化合物、例えば、2 - スチリル - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メチルスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4 - アミノ - 6 - トリクロルメチル - S - トリアジン等、特開昭 53 - 133428 号記載の化合物、例えば、2 - (4 - メトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロルメチル - S - トリアジン、2 - (4 - エトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロルメチル - S - トリアジン、2 - [4 - (2 - エトキシエチル) - ナフト - 1 - イル] - 4, 6 - ビス - トリクロルメチル - S - トリアジン、2 - (4, 7 - ジメトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロルメチル - S - トリアジン)、2 - (アセナフト - 5 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロルメチル - S - トリアジン等、独国特許 3337024 号明細書記載の化合物、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0079】

【化 24】

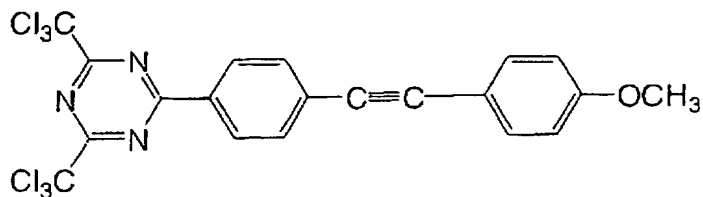
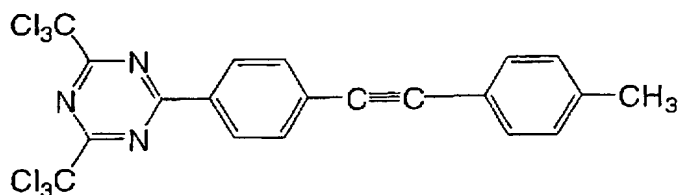
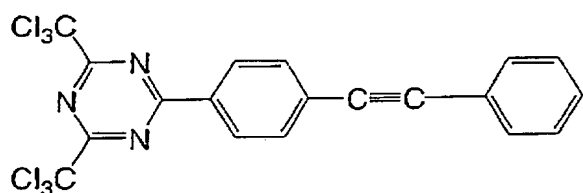


【0080】

また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. 29、1527 (1964) 記載の化合物、例えば、2-メチル-4,6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。更に特開昭62-58241号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0081】

【化25】

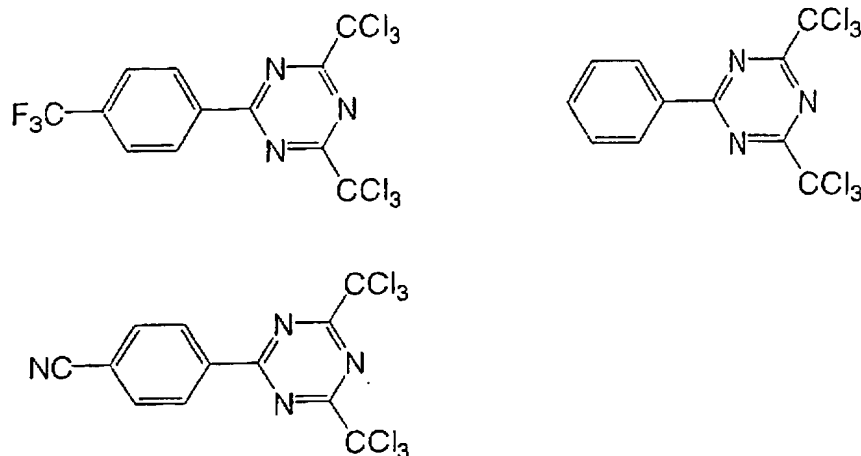


【0082】

更に、特開平5-281728号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0083】

【化 26】

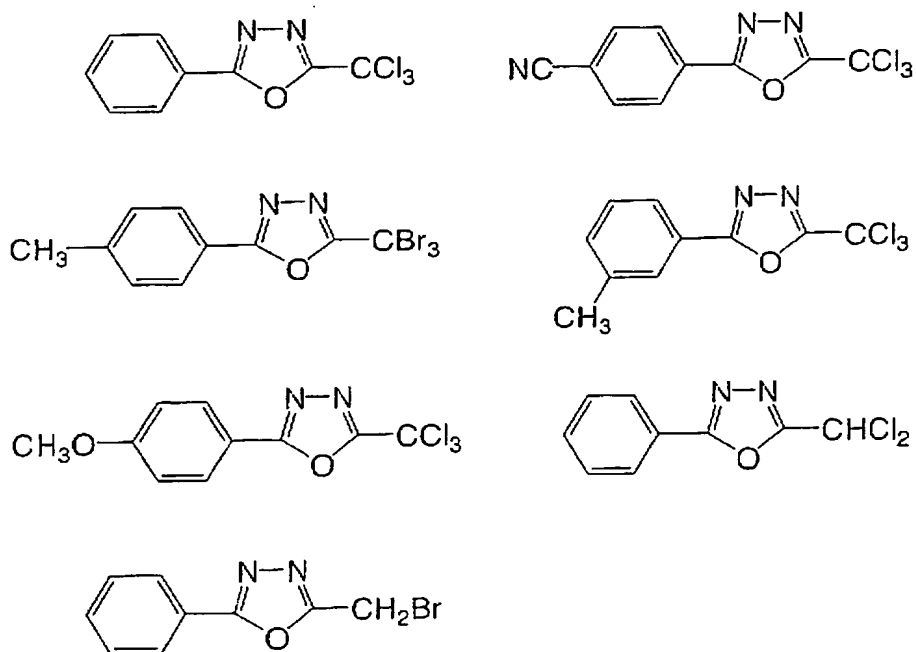


【0084】

或いは更に、M. P. H u t t、E. F. E l s l a g e r 及び L. M. H e r b e l 著「J o u r n a l o f H e t e r o c y c l i c c h e m i s t r y」第7巻 (No. 3)、第511頁以降 (1970年) に記載されている合成方法に準じて、当業者が容易に合成することができる次のような化合物群、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0085】

【化 27】



【0086】

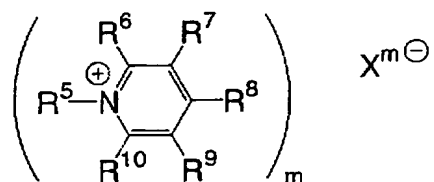
(k) ピリジウム類化合物

本発明において、重合開始能を有する構造として好ましい (k) ピリジウム類化合物の例としては、下記一般式 (13) で表される化合物を挙げることができる。

【0087】

【化 28】

一般式 (13)



【0088】

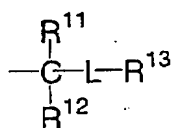
(一般式 (13) 中、好ましくは、 R^5 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキ

ニル基、又は置換アルキニル基を表し、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} は同一であっても異なるものであってもよく、水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機残基を表し、少なくとも一つは、下記一般式(14)で表される構造の基を有する。また、 R^5 と R^6 、 R^5 と R^{10} 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} が互いに結合して環を形成してもよい。更に、 X は対アニオンを表す。 m は1～4の整数を表す。)

【0089】

【化29】

一般式(14)



【0090】

(一般式(14)中、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基又は置換アルキニル基を表し、 R^{11} は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、ヒドロキシ基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基又は置換アミノ基を表す。また、 R^{12} と R^{13} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{11} と R^{13} が互いに結合して環を形成してもよい。 L はヘテロ原子を含む2価の連結基を表す。)

【0091】

一般式(13)における R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、より好ましくは、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、ヒドロキシ基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、スルホ基、スホナト基、置換スルフィニル基、置換スルホニル基、ホスフォノ基、置換ホスフォノ基、ホスフォナト基

、シアノ基、ニトロ基、シリル基のいずれかであるものを使用することができる。また、R⁵とR⁶、R⁵とR¹⁰、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸、R⁸とR⁹、R⁹とR¹⁰が互いに結合して環を形成してもよい。

【0092】

次に、一般式(13)における、R⁵の好ましい例について詳述する。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、又は置換アルキニル基の好ましい例を以下に示す。

【0093】

アルキル基としては炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基等を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、並びに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0094】

置換アルキル基は置換基とアルキレン基との結合により構成され、置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリール

スルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N' , N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N' , N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N' , N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N' , N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N' , N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N' , N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基及びその共役塩基基（以下、カルボキシラートと称す）、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基（ $-SO_3H$ ）及びその共役塩基基（以下、スルホナト基と称す）、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、N-アシルスルファモイル基及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルスルファモイル基（ $-SO_2NH-SO_2$ (alkyl

1)) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルスルファモイル基 ($-\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルカルバモイル基 ($-\text{CONHSO}_2(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルカルバモイル基 ($-\text{CONHSO}_2(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、アルコキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{Oalkyl})_3$)、アリーロキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{Oaryl})_3$)、ヒドロキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{OH})_3$) 及びその共役塩基基、ホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 及びその共役塩基基 (以下、ホスホナト基と称す)、ジアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナト基と称す)、モノアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスホナト基と称す)、ホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}_2$) 及びその共役塩基基 (以後、ホスホナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナトオキシ基と称す)、モノアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスホナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0095】

これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ア

セチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基などを挙げることができる。また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基、フェニルエチニル基等が挙げられる。

【0096】

上述のアシル基 (R^4CO-) としては、 R^4 が水素原子及び上記のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を挙げることができる。

【0097】

一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状並びに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。

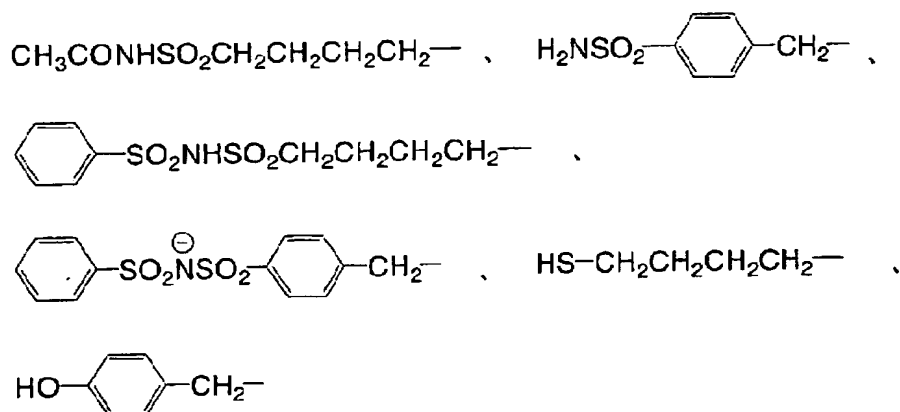
【0098】

好ましい置換アルキル基の具体例としては、クロロメチル基、ブromoメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルブチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、アリル

オキシカルボニルメチル基、ベンジルオキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルフェニルメチル基、トリクロロメチルカルボニルメチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N, N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N, N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスホノフェニル)スルファモイルオクチル基、

【0099】

【化30】



【0100】

ホスホノブチル基、ホスホナトヘキシル基、ジエチルホスホノブチル基、ジフェニルホスホノプロピル基、メチルホスホノブチル基、メチルホスホナトブチル基、トリルホスホノヘキシル基、トリルホスホナトヘキシル基、ホスホノオキシプロピル基、ホスホナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等を挙げることができる。

【0101】

アリール基としては1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナブテニル基、フルオレニル基等を挙げることができ、これらの中では、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0102】

置換アリール基は、置換基がアリール基に結合したものであり、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げることができる。

【0103】

これらの置換アリール基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N, N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N, N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、

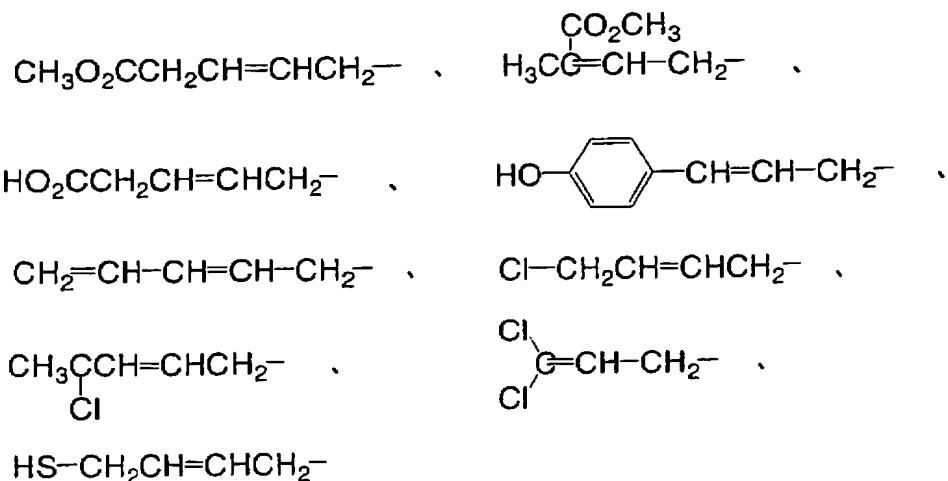
ニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチルーN-(ホスホノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基、ジエチルホスホノフェニル基、ジフェニルホスホノフェニル基、メチルホスホノフェニル基、メチルホスホナトフェニル基、トリルホスホノフェニル基、トリルホスホナトフェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基等を挙げることができる。

【0104】

アルケニル基としては、上述のものを挙げることができる。置換アルケニル基は、置換基がアルケニル基の水素原子と置き換わり結合したものであり、この置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられ、一方アルケニル基は上述のアルケニル基を用いることができる。好ましい置換アルケニル基の例としては、

【0105】

【化31】



【0106】

等を挙げることができる。

アルキニル基としては、上述のものを挙げることができる。置換アルキニル基は、置換基がアルキニル基の水素原子と置き換わり、結合したものであり、この

置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられ、一方アルキニル基は上述のアルキニル基を用いることができる。

【0107】

次に、一般式(13)における R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} のうちの、一般式(14)で表される構造以外の好ましい例について詳述する。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が好ましい。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基の好ましい例としては、前述の R^5 の例として挙げたものを挙げることができる。

【0108】

置換オキシ基($R^{14}O-$)としては、 R^{14} が水素を除く一価の非金属原子団であるものを用いることができる。好ましい置換オキシ基としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基を挙げるができる。これらにおけるアルキル基、並びにアリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基並びに、アリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができる。また、アシルオキシ基におけるアシル基($R^{15}CO-$)としては、 R^{15} が、先に挙げたアルキル基、置換アルキル基、アリール基並びに置換アリール基のものを挙げるができる。これらの置換基の中では、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アリールスルホキシ基がより好ましい。

【0109】

好ましい置換オキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ベンジルオキシ基、アリルオキシ基、フェネチルオキシ基、カルボキシエチルオキシ基、メトキシカルボニルエチルオキシ基、エトキシカルボニルエチルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、モルホリノエ

トキシ基、モルホリノプロピルオキシ基、アリロキシエトキシエトキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、クメチルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、エトキシフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、ブromoフェニルオキシ基、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフチルオキシ基、フェニルスルホニルオキシ基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基等が挙げられる。

【0110】

置換チオ基 ($R^{16}S-$) としては R^{16} が水素原子を除く一価の非金属原子団のものを使用できる。好ましい置換チオ基の例としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アシルチオ基を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができ、アシルチオ基におけるアシル基 ($R^{15}CO-$) の R^{15} は前述のとおりである。これらの中ではアルキルチオ基、並びにアリールチオ基がより好ましい。好ましい置換チオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、エトキシエチルチオ基、カルボキシエチルチオ基、メトキシカルボニルチオ基等が挙げられる。

【0111】

置換アミノ基 ($R^{17}NH-$ 、(R^{18}) (R^{19}) $N-$) としては、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} が水素原子を除く一価の非金属原子団のものを使用できる。置換アミノ基の好ましい例としては、 N -アルキルアミノ基、 N 、 N -ジアルキルアミノ基、 N -アリールアミノ基、 N 、 N -ジアリールアミノ基、 N -アルキル- N -アリールアミノ基、アシルアミノ基、 N -アルキルアシルアミノ基、 N -アリールアシルアミノ基、ウレイド基、 N' -アルキルウレイド基、 N' 、 N' -ジアルキルウレイド基、 N' -アリールウレイド基、 N' 、 N' -ジアリールウレイド基、 N' -アルキル- N' -アリールウレイド基、 N -アルキルウレイド基、 N -アリールウレイド基、 N' -アルキル- N -アルキルウレイド基、 N' -アルキル- N -アリールウレイド基、 N' 、 N' -ジアルキル- N -アルキルウレイド基、 N' 、 N' -ジアルキル- N -アリールウレイド基、 N' -アリール- N -ア

ルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N' , N'-ジ
アリール-N-アルキルウレイド基、N' , N'-ジアリール-N-アリールウ
レイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-
アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルア
ミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカル
ボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-ア
リール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリーロキシカル
ボニルアミノ基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基とし
ては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基と
して示したものを挙げることができ、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミ
ノ基、N-アリーロアシルアミノ基におけるアシル基 ($R^{15}CO-$) の R^{15} は前
述のとおりである。

【0112】

これらのうち、より好ましいものとしては、N-アルキルアミノ基、N, N-
ジアルキルアミノ基、N-アリーロアミノ基、アシルアミノ基が挙げられる。好
ましい置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエ
チルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、フ
ェニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。

【0113】

置換カルボニル基 ($R^{20}-CO-$) としては、 R^{20} が一価の非金属原子団のも
のを使用できる。置換カルボニル基の好ましい例としては、ホルミル基、アシル
基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カ
ルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N-N-ジアルキルカルバモイル
基、N-アリーロカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-ア
ルキル-N-アリーロカルバモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基
、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、
置換アリール基として示したものを挙げるができる。

【0114】

これらのうち、より好ましい置換基としては、ホルミル基、アシル基、カルボ

キシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N' , N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基が挙げられ、更により好ましいものとしては、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基並びにアリーロキシカルボニル基が挙げられる。好ましい置換カルボニル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、N-メチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基等が挙げられる。

【0115】

置換スルフィニル基 ($R^{21}-SO-$) としては R^{21} が一価の非金属原子団のものを使用できる。好ましい例としては、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができる。これらのうち、より好ましい例としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基が挙げられる。このような置換スルフィニル基の具体例としては、ヘキシルスルフィニル基、ベンジルスルフィニル基、トリルスルフィニル基等が挙げられる。

【0116】

置換スルホニル基 ($R^{25}-SO_2-$) としては、 R^{25} が一価の非金属原子団のものを使用できる。より好ましい例としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができる。このような、置換スルホニル基の具体例としては、ブチルスルホニル基、クロロフェニルスルホニル基等が挙げられる。

【0117】

スルホナト基 (SO_3^-) は前述のとおり、スルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) の共役塩基陰イオン基を意味し、通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等)、並びに金属イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等) が挙げられる。

【0118】

置換ホスホノ基とはホスホノ基上の水酸基の一つ若しくは二つが他の有機オキソ基によって置換されたものを意味し、好ましい例としては、前述のジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、アルキルアリールホスホノ基、モノアルキルホスホノ基、モノアリールホスホノ基が挙げられる。これらの中ではジアルキルホスホノ基、並びにジアリールホスホノ基がより好ましい。このような具体例としては、ジエチルホスホノ基、ジブチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基等が挙げられる。

【0119】

ホスホナト基 ($-\text{PO}_3^{2-}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}^-$) とは前述のとおり、ホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) の、酸第一解離若しくは、酸第二解離に由来する共役塩基陰イオン基を意味する。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等)、並びに金属イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等) が挙げられる。

【0120】

置換ホスホナト基とは前述の置換ホスホノ基の内、水酸基を一つ有機オキソ基に置換したものの共役塩基陰イオン基であり、具体例としては、前述のモノアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$)、モノアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$) の共役塩基を挙げることができる。通常は対陽イオンと共に使用されるのが好ましい。このような対陽イオンとしては、一般に知られるもの、すなわち、種々のオニウム類 (アンモニウム類、スルホニウム類、ホスホニウム類、ヨードニウム類、アジニウム類等)、並びに金属イオン類 (Na^+ 、 K^+ 、

Ca²⁺、Zn²⁺等) が挙げられる。

【0121】

シリル基 ((R²³) (R²⁴) (R²⁵) Si-) としては、R²³、R²⁴、R²⁵が一価の非金属原子団のものを使用できるが、好ましい例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基のものを挙げることができる。好ましいシリル基の例としては、トリメチルシリル基、トリブチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基等を挙げることができる。

【0122】

以上に、挙げたR⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰の例の内、より好ましいものとしては、水素原子、ハロゲン原子 (-F、-Cl、-Br、-I)、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換オキシ基、置換チオ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、スルホ基、スルホナト基、シアノ基が挙げられ、更により好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換カルボニル基を挙げることができる。

【0123】

次に、R⁵とR⁶、R⁵とR¹⁰、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸、R⁸とR⁹、R⁹とR¹⁰が互いに結合して環を形成する場合の例を示す。このような例としては、R⁵とR⁶、R⁵とR¹⁰、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸、R⁸とR⁹、R⁹とR¹⁰が互いに結合して飽和、若しくは不飽和の脂肪族環を形成するものを挙げることができ、好ましくは、これが結合している炭素原子と共同して、5員環、6員環、7員環及び8員環の脂肪族環を形成するものを挙げることができる。更に、より好ましくは、5員環、6員環の脂肪族環を挙げることができる。また、これらは更に、これらを構成する炭素原子上に置換基を有していてもよく(置換基の例としては、先にR⁸、R¹¹の例として挙げた、置換アルキル基における置換基の例を挙げることができる)、また、環構成炭素の一部が、ヘテロ原子(酸素原子、硫黄原子、窒素原子等)で置換されていてもよい。また更に、この脂肪族環の一部が芳香族環の一部を形成していてもよい。これらの好ましい具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロ-1,3-ジオ

キサペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環、シクロ-1, 3-ジオキサペンテン環、シクロ-1, 3-ジオキサヘキセン環、シクロヘキサジエン環、ベンゾシクロヘキセン環、ベンゾシクロヘキサシエン環、テトラヒドロピラノン環等を挙げることができる。

【0124】

次に、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} が互いに結合して芳香族環を形成する例としては、これらが結合する炭素原子を含むピリジン環と協同して、キノリン環、イソキノリン環、アクリジン環、フェナントリジン環、ベンズキノリン環、ベンズイソキノリン環をなすものを挙げることができる、より好ましくはキノリン環をなすものが挙げられる。また、これらは構成する炭素原子上に置換基を有していてもよい（置換基の例としては、前述の置換アルキル基上の置換基を挙げることができる）。

【0125】

次に、一般式(14)における R^{12} 、 R^{13} の好ましい例について詳述する。ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が好ましい。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、並びに置換アルキニル基の好ましい例としては、前述の R^5 の例として挙げたものを挙げることができる。 R^{12} 、 R^{13} のより好ましいものは、水素原子、アルキル基である。

【0126】

次に、一般式(14)における R^{11} の好ましい例について詳述する。アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、ヒドロキシ基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基、並びに置換アミノ基の好ましい例としては、前述の R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} の例として挙げたものを挙げることができる。 R^{11} のより好ましいものは、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基である。

【0127】

また、 R^{12} と R^{13} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{11} と R^{13} が互いに結合して飽和又は不飽和

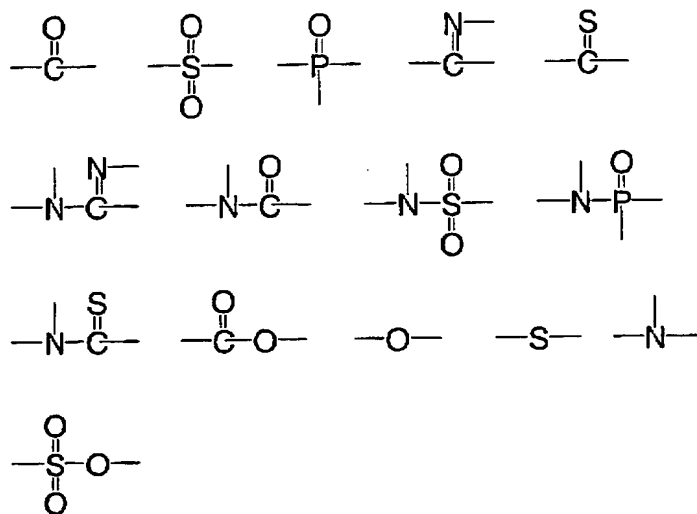
の脂肪族環を形成してもよく、好ましくは、これが結合している炭素原子と共同して、5員環、6員環、7員環及び8員環の脂肪族環を形成するものを挙げることができる。更に、より好ましくは、5員環、6員環の脂肪族環を挙げることができる。また、これらは更に、これらを構成する炭素原子上に置換基を有していてもよく（置換基の例としては、先に挙げた、置換アルキル基における置換基の例を挙げることができる）、また、環構成炭素の一部が、ヘテロ原子（酸素原子、硫黄原子、窒素原子等）で置換されていてもよい。また更に、この脂肪族環の一部が芳香族環の一部を形成していてもよい。これらの好ましい具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロ-1,3-ジオキサペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環、シクロ-1,3-ジオキサペンテン環、シクロ-1,3-ジオキサヘキセン環、シクロヘキサジエン環、ベンゾシクロヘキセン環、ベンゾシクロヘキサジエン環、ペルヒドロピラノン環等を挙げることができる。

【0128】

次に、一般式(14)におけるLについて説明する。Lはヘテロ原子を含む2価の連結基を表し、具体的には以下の部分構造を有するものである。

【0129】

【化32】

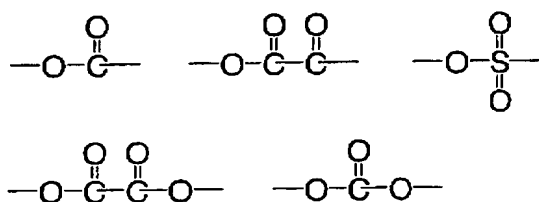


【0130】

ここで、「以下の部分構造を有する」とは、連結基、或いは末端基としてのLが上記部分構造を少なくとも1つ有することを意味し、上記部分構造を複数有するものであってもよい。従って、Lは、上記部分構造自体であってもよく、更にこれらを複数個連結した基、或いは、上記部分構造と他の炭化水素基等をとを連結した基等であってもよい。特に好ましいL'の具体例としては、以下に示す構造が挙げられる。

【0131】

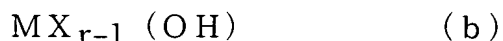
【化33】



【0132】

次に、一般式(13)における対アニオン X^{m-} の好ましい例について詳述する。 X^{m-} の好ましい例としては、ハロゲン化物イオン(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、スルホン酸イオン、有機ホウ素アニオン、過塩素酸イオン(ClO_4^-)並びに一般式(a)又は(b)で表されるアニオンが挙げられる。

【0133】



(一般式(a)、(b)中、Mは、ホウ素原子、リン原子、砒素原子、又はアンチモン原子を表し、Xは、ハロゲン原子を表し、rは4～6の整数を表す。)

【0134】

スルホン酸イオンの好ましい例としては、メタンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン(TsO^-)、p-スチレンスルホン酸イオン、 β -ナフトキノン-4-スルホン酸イオン、アントラキノン-1,5-ジスルホン酸イオン、アントラキノン-1,8-ジスルホン酸イオン

、アントラキノーン-1-スルホン酸イオン、アントラキノーン-2-スルホン酸イオン、キノリン-8-スルホン酸イオン、ヒドロキノンスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレンジスルホン酸イオン、1-ナフタレンスルホン酸イオン、2-ナフタレンスルホン酸イオン、2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸イオン、2-ナフトール-6-スルホン酸イオン、ジブチルナフタレンスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 3, 6-トリスルホン酸イオン、m-ベンゼンジスルホン酸イオン、p-フェノールスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸イオン、4-アセチルベンゼンスルホン酸イオン、4-ニトロトルエン-2-スルホン酸イオン、o-ベンズアルデヒドスルホン酸イオン、ジフェニルアミン-4-スルホン酸イオン、ベンズアルデヒド-2, 4-ジスルホン酸イオン、メシチレンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、クロロスルホン酸イオン、フルオロスルホン酸イオン、9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸イオン等が挙げられる。

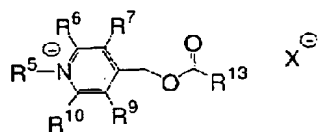
【0135】

以下に、一般式(13)で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

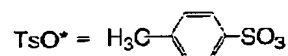
【0136】

【表 2】

(A型)

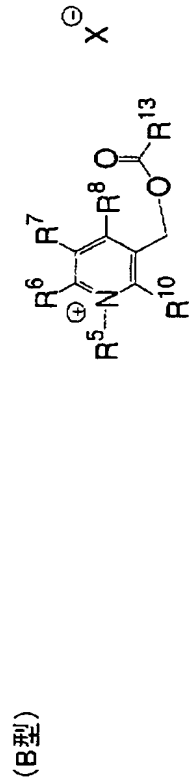


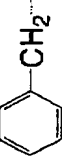
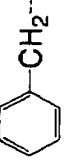

	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁹	R ¹⁰	R ¹³	X
II-1		H	H	H	H	Ph-	PF ₆
II-2	H-	H	H	H	H	Ph-	Cl
II-3	CH ₃ -	H	H	H	H	Ph-	TsO*
II-4	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H	Ph-	TsO*
II-5		H	H	H	H	Ph-	BF ₄
II-6	CH ₃ -CH=CH-	H	H	H	H		BF ₄
II-7	CH ₃ -CH≡CH-	H	H	H	H		PF ₆
II-8	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H		BF ₄
II-9	C ₈ H ₁₇ -	H	H	H	H		TsO*
II-10		H	H	H	H		PF ₆
II-11		H	H	H	H		PF ₆
II-12		H	H	H	H		BF ₄
II-13		H	H	H	H		BF ₄
II-14		H	CH ₃	CH ₃	H		BF ₄
II-15		Cl	H	H	H		SbF ₆
II-16	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H	(t)Bu-O-	TsO*
II-17	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H	(t)Bu-	TsO*
II-18		H	H	H	H	(t)Bu-	BF ₄
II-19	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H		TsO*



【0137】

【表 3】

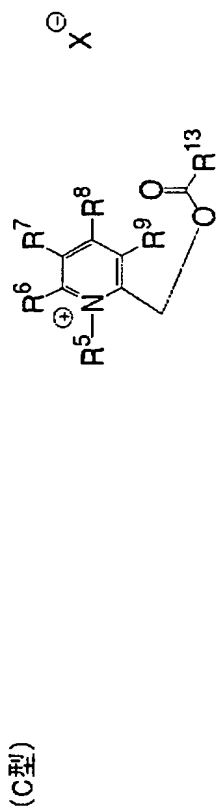


	R^5	R^6	R^7	R^8	R^{10}	R^{13}	X
II-20	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	H	H	H	H	Ph-	TsO^+
II-21	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	H	H	H	H	(t)Bu-	PF_6
II-22	 -CH ₂ -	H	H	H	H	Ph-	BF_4
II-23	 -CH ₂ -	H	H	H	H	 -S-CH ₂ -	PF_6
II-24	CH ₃	H	H	H	H	Ph-	TsO^+
II-25	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	CH ₃	H	H	CH ₃	Ph-	PF_6
II-26	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	Cl	H	H	H	Ph-	BF_4



【 0 1 3 8 】

【表 4】



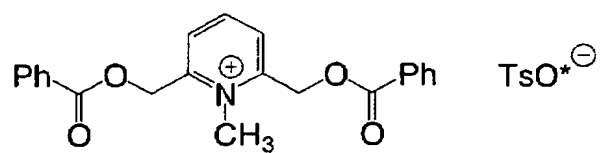
	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹³	X
II-27	(t)Bu-CH ₂ -	H	H	H	H	-S-CH ₂ -	PF ₆
II-28	(t)Bu-CH ₂ -	Cl	H	H	(t)Bu	-S-CH ₂ -	Br
II-29		H	H	H	H	CH ₃ -CH=CH-	PF ₆
II-30		H	H	H	H	CH ₂ =CH-CH ₂ -	BF ₄
II-31	CH ₃	H	H	H	H	Ph-	ClO ₄
II-32		H	H	H	H		SbF ₆
II-33	CH ₃	H	H	H		C ₅ H ₁₁ -	ClO ₄
II-34	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	H		SbF ₆

【0139】

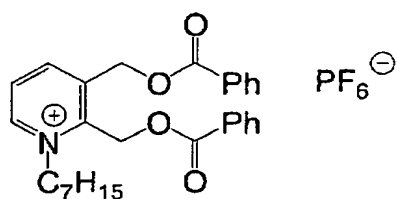
【化 3 4】

(D型)

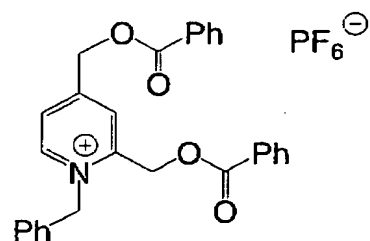
(II-35)



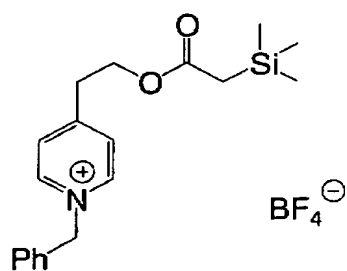
(II-36)



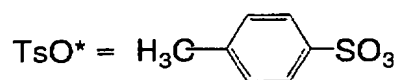
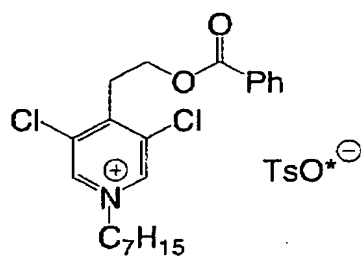
(II-37)



(II-38)



(II-39)

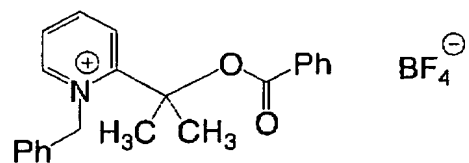


【0 1 4 0】

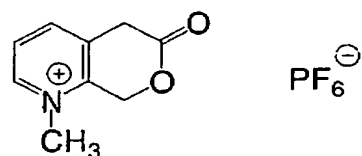
【化 35】

(D型)

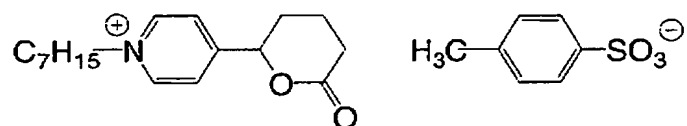
(II-40)



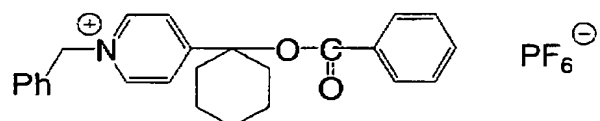
(II-41)



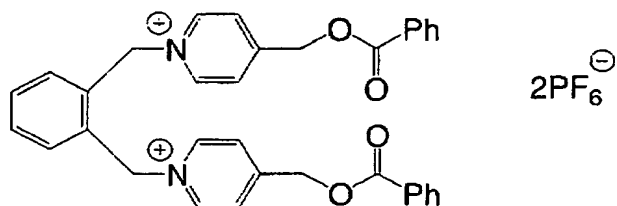
(II-42)



(II-43)



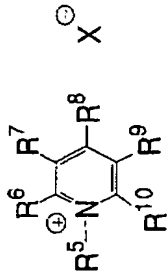
(II-44)










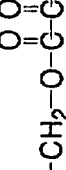


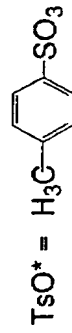
【0141】

【表 5】

(E型)

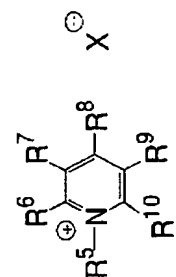


	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	X
II-45	 -CH ₂ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	PF ₆
II-46	 -CH ₂ -	Cl	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	TsO*
II-47	 -CH ₂ -	H	CH ₃	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	BF ₄
II-48	C ₇ H ₁₅ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-CH ₃	H	H	PF ₆
II-49	C ₇ H ₁₅ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	PF ₆
II-50	CH ₃	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-C ₇ H ₁₅	H	H	TsO*
II-51	C ₇ H ₁₅ -	H	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	PF ₆

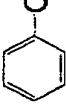
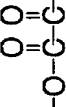
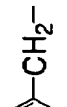
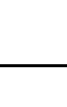
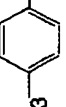
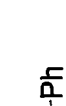
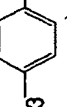

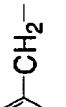
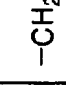

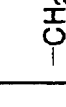


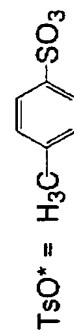
【0142】

【表 6】



(E型)

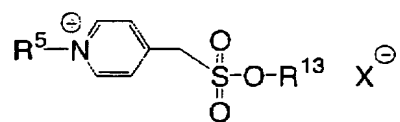
	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	X
II-52	 -CH ₂ -	CH ₃	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	PF ₆
II-53	 -CH ₂ -	H	H	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	PF ₆
II-54	 -CH ₂ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	H	H	BF ₄
II-55	 -CH ₂ -	H	H	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-Ph	PF ₆
II-56	 -CH ₂ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-C(=O)-C(=O)-O-CH ₃	H	H	PF ₆
II-57	 -CH ₂ -	H	H	 -O-C(=O)-C(=O)-C(=O)-C(=O)-O-CF ₃	H	H	BF ₄







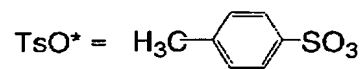
【0143】

【表 7】

(F型)



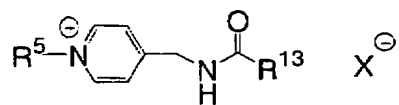
	R^5	R^{13}	X
II-58	 -CH ₂ -	Ph-	PF ₆
II-59	 -CH ₂ -	 -CH ₂ -	TsO*
II-60	C ₇ H ₁₅ -	Ph-	PF ₆
II-61	C ₇ H ₁₅ -	C ₅ H ₁₁ -	PF ₆
II-62	CF ₃ -  -CH ₂ -	Ph-	TsO*





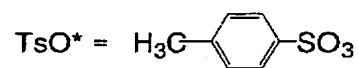
【0144】

【表 8】

(G型)



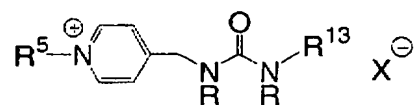
	R^5	R^{13}	R	X
II-63	 -CH ₂ -	CH ₃ -	H	PF ₆
II-64	 -CH ₂ -	Ph-	H	PF ₆
II-65	H	Ph-	CH ₃	TsO*
II-66	C ₇ H ₁₅ -	CH ₃ -	H	BF ₄
II-67	C ₇ H ₁₅ -	Pr-	H	PF ₆



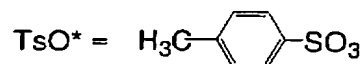
【0145】

【表 9】

(H型)



	R^5	R^{13}	R	X
II-68		(n)Bu-	H	PF ₆
II-69		Ph-	CH ₃	PF ₆
II-70	C ₇ H ₁₅ -	Ph-	H	TsO*
II-71	C ₇ H ₁₅ -		H	PF ₆
II-72	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃	BF ₄

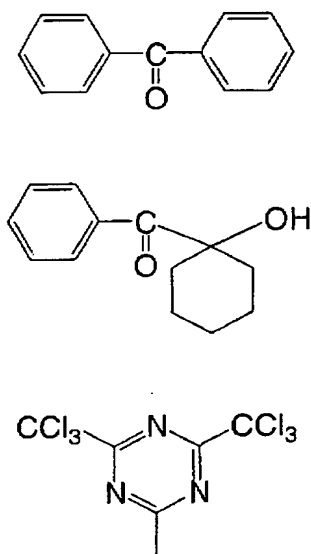


【0146】

これらの重合開始能を有する構造の中でも、下記に示す構造を有する芳香族ケトン類やトリアジン類が重合性基にペンダントされていることが好ましい。また、好ましい芳香族ケトン類としては、イルガキュア184などの市販品も使用することができる。

【0147】

【化 36】



【0148】

また、このような重合開始能を有する構造は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0149】

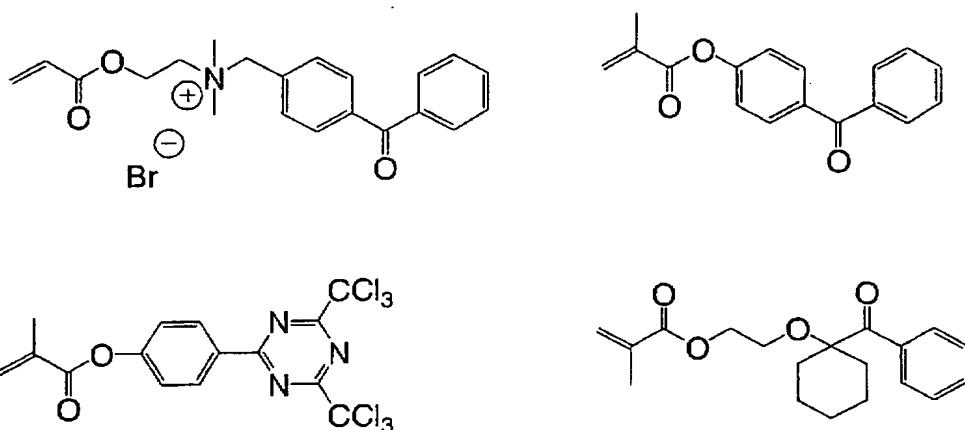
これらの重合開始能を有する構造をペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成のし易さよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0150】

本発明における重合開始能を有する官能基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0151】

【化 37】



【0152】

(架橋性基を有する共重合成分)

本発明における特定重合開始ポリマーを構成する架橋性基を有する共重合成分としては、例えば、山下信二編「架橋剤ハンドブック」に掲載されているような従来公知の架橋性基（架橋反応に用いられる構造を有する官能基）がペンダントされた、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な重合性基からなることが好ましい。即ち、この共重合成分は、分子内に、重合可能な重合性基と、架橋性基と、が共に存在する構造を有する。

【0153】

これらの従来公知の架橋性基の中でも、カルボン酸基（ $-\text{COOH}$ ）、水酸基（ $-\text{OH}$ ）、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、イソシアネート基（ $-\text{NCO}$ ）が重合性基にペンダントされていることが好ましい。

また、このような架橋性基は、1種のみが重合性基にペンダントされていてもよいし、2種以上がペンダントされていてもよい。

【0154】

これらの架橋性基をペンダントする重合性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基などラジカル、アニオン、カチオン重合できる重合性基が挙げられる。中でも、特に好ましいのは合成

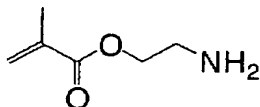
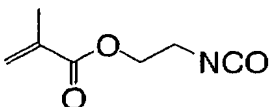
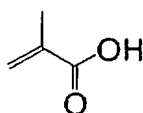
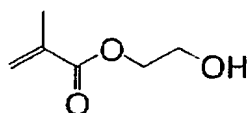
のし易さよりアクリル基、メタクリル基が好ましい。

【0155】

本発明における架橋性基を有する共重合成分の具体例としては、以下に示す構造のモノマーが挙げられる。

【0156】

【化38】



【0157】

(その他の共重合成分)

本発明における特定重合開始ポリマーには、重合開始層の親／疎水性制御等のために、以下に示すような第3の共重合成分を用いてもよい。

この第3の共重合成分としては、ラジカル、アニオン、又はカチオン重合可能な化合物ならいかなる化合物も用いることができる。また、開始剤成分としてベンゾフェノン類などの水素引き抜きにより重合が開始する系では、共重合性成分としてイソプロピルメタクリレートを入れると、開始効率が上昇する。また、この第3の共重合成分は2種類以上用いてもよい。

【0158】

本発明における特定重合開始ポリマーにおいて、重合開始基を有する共重合成分(A)と、架橋性基を有する共重合成分(B)と、の共重合モル比としては、(A)が5モル%以上、かつ、(B)が10モル%以上であることが好ましく、(A)が5～50モル%、かつ、(B)30～70モル%であることがより好ましく、(A)が10～20モル%、かつ、(B)30～40モル%であることが

更に好ましい。ここで、重合開始基が5モル%よりも少ない場合、重合開始機能が制限されるため重合性が低くなってしまう場合がある。また、架橋性基が10モル%よりも少ない場合、重合開始層がモノマー溶液に溶解しやすくなる場合がある。

【0159】

また、本発明における特定重合開始ポリマーの重量平均分子量は、1万～1000万であることが好ましく、1万～500万であることがより好ましく、10万～100万であることが更に好ましい。本発明における特定重合開始ポリマーの重量平均分子量が1万より小さいと、重合開始層がモノマー溶液に溶解しやすくなる場合がある。

【0160】

これら上述の共重合成分を、共重合させることで本発明における特定重合開始ポリマーを合成することができる。

以上、本発明における特定重合開始ポリマーについて説明したが、特定重合開始ポリマーが共重合により合成されることに限定されるわけではなく、例えば、側鎖に重合開始基を有するポリマーを合成し、その後、そのポリマー内に、適量の架橋性基を導入することで、本発明における特定重合開始ポリマーを合成してもよい。

【0161】

〔特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層〕

本発明において、特定重合開始ポリマーを架橋反応により固定化する方法としては、特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法、及び架橋剤を併用する方法があり、架橋剤を用いることが好ましい。特定重合開始ポリマーの自己縮合反応を使用する方法としては、例えば、架橋性基が-NCOである場合、熱をかけることにより自己縮合反応が進行する性質を利用したものである。この自己縮合反応が進行することにより、架橋構造を形成することができる。

【0162】

また、架橋剤を併用する方法に用いられる架橋剤としては、特定重合開始ポリマー中の架橋性基との組み合わせを考慮すれば、山下信二編「架橋剤ハンドブッ

ク」に掲載されているような従来公知のものをを用いることができる。

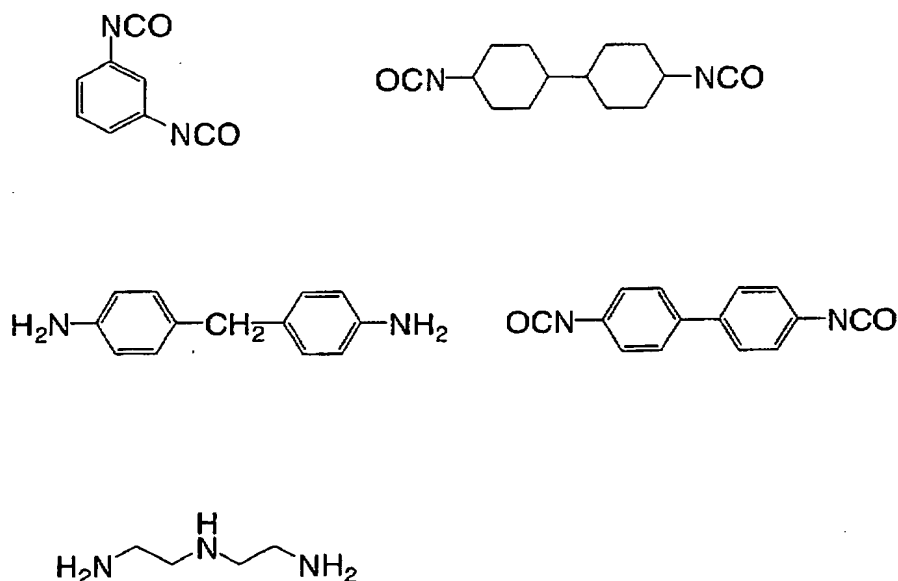
特定重合開始ポリマー中の架橋性基と架橋剤との好ましい組み合わせとしては、(架橋性基, 架橋剤) = (−COOH, 多価アミン)、(−COOH, 多価アジリジン)、(−COOH, 多価イソシアネート)、(−COOH, 多価エポキシ)、(−NH₂, 多価シソシアネート)、(−NH₂, アルデヒド類)、(−NCO, 多価アミン)、(−NCO, 多価イソシアネート)、(−NCO, 多価アルコール)、(−NCO, 多価エポキシ)、(−OH, 多価アルコール)、(−OH, 多価ハロゲン化合物)、(−OH, 多価アミン)、(−OH, 酸無水物) が挙げられる。中でも、架橋の後にウレタン結合が生成し、高い強度の架橋が形成可能であるという点で、(官能基, 架橋剤) = (−OH, 多価イソシアネート) が、更に好ましい組み合わせである。

【0163】

本発明における架橋剤の具体例としては、以下に示す構造のものが挙げられる。

【0164】

【化39】



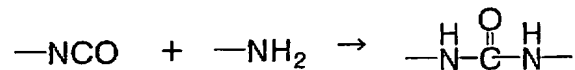
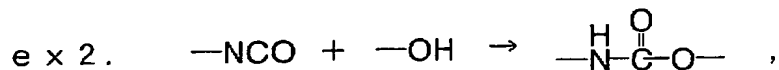
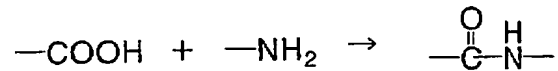
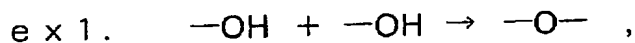
【0165】

このような架橋剤は、重合開始層の成膜の際、上述の特定重合開始ポリマーを

含有する塗布液に添加される。その後、塗膜の加熱乾燥時の熱により、架橋反応が進行し、強固な架橋構造を形成することができる。より詳細には、下記の ex 1. で示される脱水反応や ex 2. で示される付加反応により架橋反応が進行し、架橋構造が形成される。

【0166】

【化40】



【0167】

また、塗布液中の架橋剤の添加量としては、特定重合開始ポリマー中に導入されている架橋性基の量により変化するが、通常、架橋性基のモル数に対して0.01～50当量であることが好ましく、0.01～10当量であることがより好ましく、0.5～3当量であることが更に好ましい。架橋剤の添加量がこの上限値より少ない場合、架橋度合が低くなり、重合開始層がモノマー溶液に溶解しやすくなる。また、架橋剤の添加量がこの上限値より多い場合、未反応の架橋成分が重合開始層中に残留し、モノマー溶液に溶出するなどして重合反応に悪影響を与える。

【0168】

[基材]

本発明において、上記重合開始層が設けられる基材には、特に制限はなく、寸度的に安定な板状物であり、必要な可撓性、強度、耐久性等を満たせばいずれのものも使用できるが、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレンテレフ

タレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等) がラミネートされた紙、金属板 (例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム (例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記のごとき金属がラミネート若しくは蒸着された、紙若しくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0169】

本発明に用いられる基材としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましい。更に、アルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムも好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は10重量%以下であることが好ましい。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

【0170】

(基材の表面性状)

親水性表面が形成される基材は、親水性表面の親水性の向上、或いは、その上に設けられる画像形成層との密着性の観点から、親水性表面が形成される面が粗面化されたものを用いることが好ましい。以下に、本発明で用いられる基材表面(固体表面)の好ましい表面性状の例について説明する。

本発明に用いられる基材の好ましい粗面化の状態としては、2次元粗さパラメータの中心線平均粗さ (R_a) が $0.1 \sim 1 \mu m$ 、最大高さ (R_y) が $1 \sim 10 \mu m$ 、十点平均粗さ (R_z) が $1 \sim 10 \mu m$ 、凹凸の平均間隔 (S_m) が $5 \sim 80 \mu m$ 、局部山頂の平均間隔 (S) が $5 \sim 80 \mu m$ 、最大高さ (R_t) が $1 \sim 10 \mu m$ 、中心線山高さ (R_p) が $1 \sim 10 \mu m$ 、中心線谷深さ (R_v) が $1 \sim 10 \mu m$ の範囲が挙げられ、これらのひとつ以上の条件を満たすものが好ましく、全てを満たすことがより好ましい。

【0171】

上記2次元粗さパラメータは以下の定義に基づくものである。

中心線平均粗さ (R_a) : 粗さ曲線から中心線の方に測定長さ L の部分を抜き取り、この抜き取りの中心線と粗さ曲線との偏差の絶対値を算術平均した値。

最大高さ (R_y) : 粗さ曲線からその平均線の方に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の山頂線と谷底線の間隔を、粗さ曲線の縦倍率の方に測定した値。

十点平均粗さ (R_z) : 粗さ曲線からその平均線の方に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分の平均線から縦倍率の方に測定した、最も高い山頂から5番目までの山頂の標高 (Y_p) の絶対値の平均値と、最も低い谷底から5番目までの谷底の標高 (Y_v) の絶対値の平均値との和をマイクロメートル (μm) で表した値。

【0172】

凹凸の平均間隔 (S_m) : 粗さ曲線からその平均線の方に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分において一つの山及びそれに隣り合う一つの谷に対応する平均線の和を求め、この多数の凹凸の間隔の算術平均値をマイクロメートル (μm) で表した値。

局部山頂の平均間隔 (S) : 粗さ曲線からその平均線の方に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り部分において隣り合う局部山頂間に対応する平均線の長さを求め、この多数の局部山頂の間隔の算術平均値をマイクロメートル (μm) で表した値。

最大高さ (R_t) : 粗さ曲線から基準長さだけ抜き取った部分の中心線に平行

な 2 直線で抜き取り部分を挟んだときの 2 直線の間隔の値。

中心線山高さ (R_p) : 粗さ曲線からその中心線方向に測定長さ L を抜き取り、この抜き取り部分の中心線に平行で最高の山頂を通る直線との間隔の値。

中心線谷深さ (R_v) : 粗さ曲線からその中心線方向に測定長さ L の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線に平行で最深の谷底を通る直線との間隔の値。

【0173】

〔重合開始層の成膜〕

本発明における重合開始層は、上述の基材上に、特定重合開始ポリマーを適当な溶剤に溶解し、調製した塗布液を塗布などにより配置し、溶剤を除去し、架橋反応が進行することにより成膜する。

【0174】

(溶媒)

重合開始層を塗布する際に用いる溶媒は、上述の特定重合開始ポリマーが溶解するものであれば特に制限されない。乾燥の容易性、作業性の観点からは、沸点が高すぎない溶媒が好ましく、具体的には、沸点 $40^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度のものを選択すればよい。

具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテートなどが挙げられる。

これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。そして塗布溶液中の固形分の濃度は、 $2 \sim 50$ 重量%が適当である。

【0175】

重合開始層の塗布量は、乾燥後の重量で、 $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ が好ましく、更に、 $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ が好ましい。塗布量 0.1 g/m^2 未満では十分な重合開始能を発現できず、グラフト重合が不十分となり、所望の強固なグラフト構造が得られない懸念があり、塗布量が 20 g/m^2 を超えると膜性が低下する傾向になり、膜剥がれを起こしやすくなるため、いずれも好ましくない。

【0176】

[親水性表面の形成]

本発明において、親水性表面の形成は、上記重合開始層に、重合性基を有する親水性化合物を直接結合させる方法で行なわれる。

[グラフト重合]

本発明において、上記重合開始層に、重合性基を有する親水性化合物を直接結合させる方法には、一般的に表面グラフト重合と呼ばれる手段を用いる。グラフト重合とは高分子化合物鎖上に活性種を与え、これによって重合を開始する別の単量体を更に結合及び重合させ、グラフト（接ぎ木）重合体を合成する方法で、特に活性種を与える高分子化合物が固体表面を形成する時には表面グラフト重合と呼ばれる。また、本発明におけるグラフト重合は、高分子化合物鎖上の活性種に、所望のポリマーを結合させてなるグラフト重合体を合成する方法も含むものである。本発明においては、活性種が与えられる高分子化合物が、上述の特定重合開始ポリマーとなる。

【0177】

グラフト重合は、通常、基材を構成するPETなどの高分子表面を直接、プラズマ、若しくは電子線にて処理し、表面にラジカルを発生させて重合開始能を発現させ、その後、その活性表面と親水性官能基を有するモノマーとを反応させることによりグラフトポリマー表面層、即ち、親水性表面を得ることができる。本発明においては、基材表面に予め重合開始層を形成するため、このような活性点の形成が低エネルギーで容易に行うことができ、且つ、生成する活性点も多いため、簡易な方法により、より高い親水性を有する表面を形成することができる。

【0178】

〔重合開始層に活性種を与えるためのエネルギー付与〕

重合開始層、すなわち、該重合開始層を構成する特定重合開始ポリマーに、活性種を与えるためのエネルギー付与方法には特に制限はなく、重合開始層中の重合開始基を活性化させ、その活性種に重合性基を有する親水性化合物を結合（及び重合）させ得るエネルギーを付与できる方法であれば、例えば、サーマルヘッドによる加熱、露光等の活性光線照射により書き込みなど、いずれも使用できるが、コスト、装置の簡易性の観点からは活性光線を照射する手段を用いることが好ましい。

即ち、エネルギー付与に使用し得る活性光線としては、紫外線、可視光、赤外光が挙げられるが、これらの活性光線の中でも、紫外線、可視光が好ましく、重合速度に優れるという点から紫外線が特に好ましい。活性光線の主たる波長が250 nm以上800 nm以下であることが好ましい。

光源としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、蛍光ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、タングステン白熱ランプ、太陽光などがあげられる。

活性光線の照射の所要時間は目的とする親水化度及び使用する光源により異なるが、通常数秒～24時間である。

【0179】

以下、本発明におけるグラフト重合を用いた親水性表面の作成方法について説明する。

グラフト重合を用いた親水性表面の作成方法としては、大別すると、

1. 上述の重合開始層上に、重合性基を有する親水性ポリマーを含有する上層を設け、その後、光照射を行い重合開始層に該親水性ポリマーを結合させる方法。
2. 上述の重合開始層を備える基材を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合させる方法。

とがある。

【0180】

「1. 重合開始層上に、重合性基を有する親水性ポリマーを含有する上層を設け、その後、光照射を行い重合開始層に該親水性ポリマーを結合させる方法」

この方法では、基材上に形成された前記重合開始層（以下、下層を称する場合がある。）上に、重合性基を有する親水性ポリマーを含有する上層（以下、適宜、単に上層と称する。）を配置し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を生成させ、その活性種に対し該親水性ポリマーを直接結合させて、親水性層を形成するものである。

【0181】

（重合性基を有する親水性ポリマー）

上層に含まれる重合性基を有する親水性ポリマーとは、分子内に、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基などのエチレン付加重合性不飽和基が導入されたラジカル重合性基含有親水性ポリマーを指し、このラジカル重合性基含有親水性ポリマーは、重合性基を主鎖末端及び／又は側鎖に有することを要し、その双方に重合性基を有することが好ましい。以下、重合性基を（主鎖末端及び／又は側鎖に）有する親水性ポリマーを、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーと称する。

【0182】

このようなラジカル重合性基含有親水性ポリマーは以下のようにして合成することができる。

合成方法としては、（a）親水性モノマーとエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーを共重合する方法、（b）親水性モノマーと二重結合前駆体を有するモノマーを共重合させ、次に塩基などの処理により二重結合を導入する方法、（c）親水性ポリマーの官能基とエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとを反応させる方法、が挙げられる。これらの中でも、特に好ましいのは、合成適性の観点から、親水性ポリマーの官能基とエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとを反応させる方法である。

【0183】

また、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーの合成に用いられる親水性モノマーとしては、（メタ）アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-モノメチロール（メタ）アク

リルアミド、N-ジメチロール（メタ）アクリルアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基若しくはそれらの塩、水酸基、アミド基及びエーテル基などの親水性基を有するモノマーが挙げられる。

上層を構成するラジカル重合性基含有親水性ポリマーとしては、これらの親水性モノマーから選ばれる少なくとも一種を用いて得られる親水性ホモポリマー若しくはコポリマーが挙げられる。

【0184】

（a）の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性モノマーと共重合するエチレン付加重合性不飽和基を有するモノマーとしては、例えば、アリル基含有モノマーがあり、具体的には、アリル（メタ）アクリレート、2-アリルオキシエチルメタクリレートが挙げられる。

また、（b）の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性モノマーと共重合する二重結合前駆体を有するモノマーとしては、2-（3-クロロ-1-オキソプロポキシ）エチルメタクリレートが挙げられる。

【0185】

更に、（c）の方法でラジカル重合性基含有親水性ポリマーを合成する際、親水性ポリマー中のカルボキシル基、アミノ基若しくはそれらの塩と、水酸基及びエポキシ基などの官能基と、の反応を利用して不飽和基を導入するために用いられる付加重合性不飽和基を有するモノマーとしては、（メタ）アクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートなど挙げられる。

【0186】

また、上層に含まれるラジカル重合性基含有親水性ポリマーが、親水性マクロモノマーであってもよい。本発明において用いられるマクロモノマーの製造方法

は、例えば、平成1年9月20日にアイピーシー出版局発行の「マクロモノマーの化学と工業」（編集者 山下雄也）の第2章「マクロモノマーの合成」に各種の製法が提案されている。

本発明で用いられる親水性マクロモノマーで特に有用なものとしては、アクリル酸、メタクリル酸などのカルホキシル基含有のモノマーから誘導されるマクロモノマー、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルステレンスルホン酸、及びその塩のモノマーから誘導されるスルホン酸系マクロモノマー、（メタ）アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルカルボン酸アミドモノマーから誘導されるアミド系マクロモノマー、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレートなどの水酸基含有モノマーから誘導されるマクロモノマー、メトキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートなどのアルコキシ基若しくはエチレンオキシド基含有モノマーから誘導されるマクロモノマーである。またポリエチレングリコール鎖若しくはポリプロピレングリコール鎖を有するモノマーも本発明のマクロモノマーとして有用に使用することができる。

これらの親水性マクロモノマーのうち有用なものの分子量は、250～10万の範囲で、特に好ましい範囲は400～3万である。

【0187】

また、上層の形成にあたって、上記ラジカル重合性基含有親水性ポリマーの他に、更に、親水性モノマーを添加してもよい。親水性モノマーを添加することにより、重合開始層と結合したラジカル重合性基含有親水性ポリマー（グラフト鎖）の側鎖の重合性基に、更に親水性グラフト鎖が結合することで、枝分かれ構造を有するグラフト鎖が形成される。これにより、運動性が高い親水性グラフトの形成密度、運動性ともに飛躍的に向上するため、更なる高い親水性が発現するものである。

この親水性モノマーの添加量は上層の全固形分に対し、0～60重量%が好ましい。60重量%以上では塗布性が悪く均一に塗布できないので不適である。

【0188】

(親水性モノマー)

上層を形成する際、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーと併用するのに有用な、親水性モノマーとしては、アンモニウム、ホスホニウムなどの正の荷電を有するモノマー、若しくは、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基などの負の荷電を有するか負の荷電に解離しうる酸性基を有するモノマーが挙げられるが、その他にも、例えば、水酸基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、シアノ基などの非イオン性の基を有する親水性モノマーを用いることもできる。

本発明において、ラジカル重合性基含有親水性ポリマーとの併用に、特に有用な親水性モノマーの具体例としては、次のモノマーを挙げることができる。

【0189】

例えば、(メタ) アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン酸塩、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチレン (メタ) アクリレート、3-スルホプロピレン (メタ) アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基若しくはそれらの塩、2-トリメチルアミノエチル (メタ) アクリレート若しくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基若しくはそれらの塩、などを使用することができる。また2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、N-モノメチロール (メタ) アクリルアミド、N-ジメチロール (メタ) アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、ポリオキエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、N-メタクリロイルオキシエナルカルバミン酸アスパラギン酸の如き分子中にアミノ酸骨格

を有するモノマー、グリコキシエチルメタクリレートの如き分子中に糖骨格を有するモノマーなども有用である。

【0190】

(上層組成物用溶媒)

本発明において上層形成用の組成物に使用する塗布溶剤は、上層の主成分である前記ラジカル重合性基含有親水性ポリマーや親水性モノマーなどが溶解可能ならば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加したものなどが好ましい。

水溶性溶剤は、水と任意の割合で混和しうる溶剤を言い、そのような水溶性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリンの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトンの如きケトン系溶剤、ホルムアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

【0191】

必要に応じて溶剤に添加することのできる界面活性剤は、溶剤に溶解するものであればよく、そのような界面活性剤としては、例えば、*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの如きアニオン性界面活性剤や、*n*-ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドの如きカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル（市販品としては、例えば、エマルゲン910、花王（株）製など）、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（市販品としては、例えば、商品名「ツイーン20」など）、ポリオキシエチレンラウリルエーテルの如き非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0192】

上層の塗布量は固形分換算で0.1～10 g/m²であることが好ましく、特に1～5 g/m²であることが好ましい。塗布量が0.1 g/m²未満では、作製された親水性部材が十分な表面親水性を得ることができず、また、10 g/m²を超えると均一な塗布膜が得にくいため、いずれも好ましくない。

【0193】

「2. 上述の重合開始層を備える基材を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、光照射を行い重合開始層に該親水性化合物を結合及び重合する方法」

この方法では、基材上に形成された前記重合開始層を、重合性基を有する親水性化合物溶液に浸漬し、その後、光照射を行い、重合開始層に活性種を生成させ、その活性種に対し該親水性化合物を直接結合及び重合させて、親水性層を形成するものである。

なお、この方法で用いられる親水性化合物としては、下記に示す重合性基を有する親水性モノマーに加え、上記 1. の方法にて用いられた重合性基を有する親水性ポリマー（親水性マクロマーを含む）を用いることができる。なお、親水性化合物として重合性基を有する親水性ポリマーを用いる場合、重合開始層に結合する際に、必ずしも重合反応を必要とするものではない。

【0194】

（重合性基を有する親水性モノマー）

この方法に用いられる重合性基を有する親水性モノマー（以下、重合性親水性モノマーと称する。）とは、分子内に、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリル基などのエチレン付加重合性不飽和基が導入され、かつ、親水性官能基を有するモノマーである。

この重合性親水性モノマーが有する親水性官能基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、アミノ基及びその塩、アミド基、水酸基、エーテル基、ポリオキシエチレン基などを挙げることができる。

【0195】

本発明において特に有用な親水性官能基を有する重合性親水性モノマーの具体例としては、次のモノマーを挙げることができる。例えば、（メタ）アクリル酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、イタコン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン酸塩、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-モノメチロール（メタ）アクリルアミド、N-ジメチロール（メタ）アクリルアミド、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、ビニルスチレンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、2-スルホエチレン（メタ）アクリレート、3-スルホプロピレン（メタ）アクリレート若しくはそのアルカリ金属塩及び

アミン塩、ポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩及びアミン塩、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基若しくはそれらの塩、2-トリメチルアミノエチル（メタ）アクリレート若しくはそのハロゲン化水素酸塩等の、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、アミノ基若しくはそれらの塩、などである。

【0196】

（重合性基を有する親水性化合物溶液用溶媒）

この重合性親水性モノマー溶液に用いられる塗布溶剤は、重合性親水性モノマーを含む親水性化合物が溶解可能ならば特に制限はないが、水、水溶性溶剤などの水性溶剤が好ましく、これらの混合物や、溶剤に更に界面活性剤を添加したものなどが好ましい。

水溶性溶剤は、水と任意の割合で混和しうる溶剤を言い、そのような水溶性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリンの如きアルコール系溶剤、酢酸の如き酸、アセトンの如きケトン系溶剤、ホルムアミドの如きアミド系溶剤、などが挙げられる。

【0197】

本発明においては、このようにして親水性表面を設けることができる。かかる親水性表面は、それを構成する親水性化合物がグラフト鎖として重合開始層と直接結合しているものであるため、優れた親水性を示すと共に、その親水性の耐久性にも優れたものとなる。

【0198】

親水性表面を形成する層（グラフトポリマー層）の膜厚は目的により選択できるが、一般的には $0.001\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.01\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の範囲が更に好ましく、 $0.1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ の範囲が最も好ましい。膜厚が薄すぎると耐キズ性が低下する傾向があり、厚すぎる場合にはインキ払い性が悪化する傾向にある。

親水性表面の親水性が高い場合には、親水性表面を形成しているグラフトポリ

マーは支持体表面を完全に覆っている必要はない。公知の親水性支持体の表面に、更に親水性を高めるために、グラフト重合を用いてグラフトポリマーを導入する場合、グラフトポリマーが支持体の全表面積に対して0.1%以上導入されれば、有効な親水性向上効果が発現する。更に好ましくは、グラフトポリマーは支持体の全表面積に対して1%以上であり、10%以上であることがより好ましい。

【0199】

<画像形成層>

本発明の平版印刷版原版は、この支持体の親水性表面に、以下に説明する画像形成層を設けてなる。本発明の平版印刷版原版の画像形成層（感光性層若しくは感熱性層）は、公知の種々の画像形成材料の成分を適宜選択して用いることができる。このような画像形成層は、露光によりアルカリ水溶液に対する可溶性が向上するポジ型と、逆にアルカリ水溶液に対する可溶性が低下するネガ型との2つに分けられる。

以下、ポジ型画像形成層及びネガ型画像形成層に用いられる各成分について説明する。

【0200】

[ポジ型画像形成層]

ポジ型画像形成層は、以下に示すポジ作用感应性組成物を含有する。

本発明において、ポジ作用感应性組成物としては、以下に示す従来公知のポジ作用感应性組成物〔(a)～(d)〕を用いることが好適である。

(a) ナフトキノンジアジドとノボラック樹脂とを含有してなる従来から用いられているコンベンショナルポジ作用感光性組成物。

(b) 水に不溶であり、かつ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物及び光熱変換剤を含み、光又は熱の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大するレーザー感应性ポジ組成物。

(c) 熱分解性スルホン酸エステルポリマー若しくは酸分解性カルボン酸エステルポリマーと赤外線吸収剤とを含有してなるレーザー感应性ポジ組成物。

(d) 酸分解性基で保護されたアルカリ可溶性化合物と酸発生剤との組み合わせ

を含有してなる化学増幅型ポジ作用感光性組成物。

【0201】

上記 (a) ~ (d) で示したポジ作用感応性組成物で用いられる化合物を以下に説明する。

「ナフトキノンジアジド」

ポジ作用感応性組成物 (a) において、ナフトキノンジアジドとして好適なキノンジアジド化合物類としては、*o*-キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる *o*-キノンジアジド化合物は、少なくとも 1 個の *o*-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、*o*-キノンジアジドは熱分解によりアルカリ可溶性化合物の溶解抑制能を失うことと、*o*-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により、感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられる *o*-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライトーセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.) 第 339~352 頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物或いは芳香族アミノ化合物と反応させた *o*-キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭 43-28403 号公報に記載されているようなベンゾキノナー (1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノナー (1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第 3,046,120 号及び同第 3,188,210 号等に記載されているベンゾキノナー (1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノナー (1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0202】

更に、ナフトキノナー (1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂或いはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノナー (1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の

有用な α -キノンジアジド化合物としては、数多くの特許関連の文献に報告があり知られている。例えば、特開昭 47-5303 号公報、特開昭 48-63802 号公報、特開昭 48-63803 号公報、特開昭 48-96575 号公報、特開昭 49-38701 号公報、特開昭 48-13354 号公報、特公昭 41-11222 号公報、特公昭 45-9610 号公報、特公昭 49-17481 号公報、米国特許第 2,797,213 号、同第 3,454,400 号、同第 3,544,323 号、同第 3,573,917 号、同第 3,674,495 号、同第 3,785,825 号、英国特許第 1,227,602 号、同第 1,251,345 号、同第 1,267,005 号、同第 1,329,888 号、同第 1,330,932 号、ドイツ特許第 854,890 号等に記載されているものを挙げることができる。

【0203】

本発明において、 α -キノンジアジド化合物の含有量は、画像形成層の全固形分中、1～50 重量%程度であり 5～30 重量%が好ましく、10～30 重量%が更に好ましい。これらの化合物は単独で 사용할ことができるが、数種の混合物として使用してもよい。 α -キノンジアジド化合物の含有量が 1 重量%未満であると画像の記録性が悪化し、一方、50 重量%を超えると画像部の耐久性が劣化したり感度が低下したりする。

【0204】

「水に不溶であり、かつ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物（ノボラック樹脂を含む）」

本発明の平版印刷版原版の画像形成層を形成する主たる成分である、水に不溶であり、かつ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物（以下、アルカリ可溶性高分子化合物と称する。）とは、高分子化合物の主鎖又は側鎖に、以下のような酸基構造を有するものを指す。

フェノール性水酸基（ $-Ar-OH$ ）、カルボン酸基（ $-CO_3H$ ）、スルホン酸基（ $-SO_3H$ ）、リン酸基（ $-OP_3H$ ）、スルホンアミド基（ $-SO_2NH-R$ ）、置換スルホンアミド系酸基（活性イミド基）（ $-SO_2NHCOR$ 、 $-SO_2NHSO_2R$ 、 $-CONHSO_2R$ ）。ここで、 Ar は置換基を有して

いてもよい2価のアリール基を表し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基を有する。中でも、好ましい酸基として、(a-1)フェノール性水酸基、(a-2)スルホンアミド基、(a-3)活性イミド基が挙げられ、特に(a-1)フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性高分子化合物が最も好ましく用いることができる。

【0205】

(a-1)フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体（以下、「フェノールホルムアルデヒド樹脂」という。）、m-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体（以下、「m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂」という。）、p-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール（m-、p-、又はm-/p-混合のいずれでもよい）とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、及び、ピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げるることができる。或いは、フェノール基を側鎖に有するモノマーを共重合させた共重合体を用いることもできる。用いるフェノール基を有するモノマーとしては、フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメ

タクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(N'-(4-ヒドロキシフェニル)ウレイド)エチルアクリレート、2-(N'-(4-ヒドロキシフェニル)ウレイド)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。

【0206】

これらの化合物を単独で用いるのみならず、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。組み合わせる場合には、米国特許第4123279号明細書に記載されているような、*t*-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、オクチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

【0207】

更に、米国特許第4123279号明細書に記載されているように、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を併用してもよい。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、1種類或いは2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0208】

(a-2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物の場合、この高分子化合物を構成する主たるモノマーである(a-2)スルホンアミド基を有するモノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和結合と、をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなるモノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。具体的には、*m*-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N-(*p*-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(*p*-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0209】

(a-3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物の場合、活性イミド基を分子内に有するものであり、この高分子化合物を構成する主たるモノマーである。このような高分子化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0210】

本発明において、上記のアルカリ可溶性高分子化合物の重量平均分子量は、 $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^5$ で、数平均分子量が $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^5$ の範囲であるものが、画像形成性の点で好ましい。

また、これらのアルカリ可溶性高分子化合物の含有量は、画像形成層の全固形分中、10～90重量%程度であり、20～85重量%が好ましく、30～80重量%が更に好ましい。高分子化合物の含有量が10重量%未満であると画像形成層の耐久性が悪化し、また、90重量%を越えると感度、耐久性の両面で好ましくない。また、これらの高分子化合物は、1種類のみで使用してもよいし、或いは2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0211】

「光熱変換剤（赤外線吸収剤）」

本発明の平版印刷版用原版をIRレーザーなどで画像記録する場合には、該光エネルギーを熱エネルギーに変換するための光熱変換剤（赤外線吸収剤）を該平版印刷版用原版のどこかに含有させておくことが好ましい。該光熱変換剤を含有させておく部分としては、例えば、親水性表面、画像形成層のいずれか、若しくは、親水性表面と画像形成層との間に設けられる別の層に添加してもよい。

【0212】

本発明の平版印刷版用原版において、含有させてもよい光熱変換剤としては、紫外線、可視光線、赤外線、白色光線等の光を吸収して熱に変換し得る物質ならば全て使用でき、例えば、カーボンブラック、カーボングラファイト、顔料、フタロシアニン系顔料、鉄粉、黒鉛粉末、酸化鉄粉、酸化鉛、酸化銀、酸化クロム、硫化鉄、硫化クロム等が挙げられる。特に、好ましいのは、波長760nmから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料、顔料又は金属である。

【0213】

染料としては、市販の染料及び文献（例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号公報、特開昭59-84356号公報、特開昭59-202829号公報、特開昭60-78787号公報等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号公報、特開昭58-181690号公報、特開昭58-194595号公報等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号公報、特開昭58-224793号公報、特開昭59-48187号公報、特開昭59-73996号公報、特開昭60-52940号公報、特開昭60-63744号公報等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434, 875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0214】

また、米国特許第5, 156, 938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号記載の置換アリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報（米国特許第4, 327, 169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号公報、同58-220143号公報、同59-41363号公報、同59-84248号公報、同59-84249号公報、同59-146063号公報、同59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号に記載のペントメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号公報、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、好ましい別の染料の例として、米国特許第4, 756, 993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、

ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

【0215】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0216】

これらの染料又は顔料は、光熱変換剤含有層全固形分の0.01～50重量%、好ましくは0.1～10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5～10重量%、顔料の場合特に好ましくは3.1～10重量%の割合で使用することができる。顔料又は染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると光熱変換剤含有層の膜強度が弱くなる。

【0217】

「熱分解性スルホン酸エステルポリマー若しくは酸分解性カルボン酸エステルポリマー」

本発明において用いられる熱分解性スルホン酸エステルポリマー若しくは酸分解性カルボン酸エステルポリマーとしては、特開平10-282672号公報、EP652483号、特開平6-502260号公報に記載のスルホン酸エステルポリマー、及び、カルボン酸エステルポリマーを使用することができる。具体的なポリマーとしては、例えば、ポリスチレンスルホン酸シクロヘキシルエステル、ポリスチレンスルホン酸イソプロピルエステル、ポリスチレンスルホン酸1

ーメトキシー２－プロピルエステル、などの２級スルホン酸エステルポリマー、ポリメタクリル酸ｔ－ブチルエステル、ポリメタクリル酸テトラヒドロピラニルエステルなど酸分解性基で保護されたアクリル酸エステルなどを挙げることができる。

【0218】

「酸分解性基で保護されたアルカリ可溶性化合物」

本発明において、酸分解性基で保護されたアルカリ可溶性化合物とは、酸の作用により分解し、アルカリ水溶液に可溶となる化合物である。酸分解性基としてはｔ－ブチルエステル、ｔ－ブチルカーバメート、アルコキシエチルエステルなどよく知られた保護基を使用することができる。

【0219】

「酸発生剤」

本発明において用いられる酸発生剤は、熱若しくは光により酸を発生する化合物であり、一般的には、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、マイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物等を挙げることができ、これらを適宜選択して使用することができる。具体的には、例えば、ジアゾニウム塩、オニウム塩、ハロゲン化物、スルホン酸エステルなどを挙げることができる。

【0220】

例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al., Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al., Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478, Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、Ch

em. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104, 143号、米国特許第5, 041, 358号、同第4, 491, 628号、特開平2-150, 848号、特開平2-296, 514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al., Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al., Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370, 693号、米国特許第3, 902, 114号、欧州特許第233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同4, 491, 628号、同5, 041, 358号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing A S I A, p478, Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、

【0221】

米国特許第3, 905, 815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-29

8339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al., J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986)、T. P. Gill et al., Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S. Hayase et al., J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E. Reichman et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al., J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al., Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973)、D. H. R. Barton et al., J. Chem. Soc., 3571 (1965)、P. M. Collins et al., J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al., Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975)、J. W. Walker et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)、S. C. Busman et al., J. Imaging Technol., 11 (4), (1985)、H. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988)、P. M. Collins et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972)、S. Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al., J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6)、F. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988)、欧州特許第0290, 750号、同046, 083号、同156, 535号、同271, 851号、同0, 388, 343号、米国特許第3, 901, 710号、同4, 181, 531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、TUNOOKA et al.,

Polymer Preprints Japan, 35 (8)、G. Berner et al., J. Rad. Curing, 13 (4)、W. J. Mijss et al., Coating Technol., 55 (697), 45 (1983)、Akzo、H. Adachi et al., Polymer Preprints, Japan, 37 (3)、欧州特許第0199, 672号、同84515号、同199, 672号、同044, 115号、同0101, 122号、米国特許第4, 618, 554号、同4, 371, 605号、同4, 431, 774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルホネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0222】

また、酸発生剤をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、例えば、M. E. Woodhouse et al., J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S. P. Pappas et al., J. Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986)、S. Kondo et al., Makromol. Chem. Rapid Commun., 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al., Makromol, Chem. 152, 153, 163 (1972)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3, 849, 137号、独国特許第3, 914, 407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-14603号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

更に、V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al., Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al., J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3, 779, 7

78号、欧州特許第126, 712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0223】

本発明において、酸発生剤の添加量は、画像形成層の全固形分に対し、通常0.001～40重量%であることが好ましく、0.01～20重量%であることがより好ましく、0.1～5重量%であることが更に好ましい。

【0224】

[ネガ型画像形成層]

ネガ型画像形成層は、以下に示すネガ作用感応性組成物を含有する。

本発明において、ネガ作用感応性組成物としては、以下に示す従来公知のネガ作用感応性組成物((e)～(h))を用いることができる。

【0225】

(e) 光架橋性基を有するポリマー、アジド化合物を含有してなるネガ作用感応性組成物。

(f) ジアゾ化合物を含有してなるネガ作用感応性組成物。

(g) 光若しくは熱重合開始剤、付加重合性不飽和化合物、アルカリ可溶性高分子化合物を含有してなる光若しくは熱重合性ネガ作用感応性組成物。

(h) アルカリ可溶性高分子化合物、酸発生剤、酸架橋性化合物を含有してなるネガ作用感応性組成物。

上記(e)～(h)で示したネガ作用感応性組成物で用いられる化合物を以下に説明する。

【0226】

「光架橋性基を有するポリマー」

ネガ作用感応性組成物において使用される光架橋性基を有するポリマーは、水性アルカリ現像液に対して親和性を持つ光架橋性基を有するポリマーが好ましく、例えば、US5064747号に記載び分子の主鎖又は側鎖に —CH=CH—CO— のような光架橋性基を有するポリマー；特公昭54-15711号公報に記載の桂皮酸基とカルボキシル基を有する共重合体；特開昭60-165646号公報に記載のフェニレンジアクリル酸残基とカルボキシル基を有するポリエス

テル樹脂；特開昭60-203630号公報に記載のフェニレンジアクリル酸残基とフェノール性水酸基を有するポリエステル樹脂；特公昭57-42858号公報に記載のフェニレンジアクリル酸残基とナトリウムイミノジスルホニル基を有するポリエテル樹脂；特開昭59-208552号公報に記載の側鎖にアジド基とカルボキシ基を有する重合体等が使用できる。本発明において、光架橋性基を有するポリマーの含有量は、画像形成層の全固形分中、5～100重量%程度であり、10～95重量%が好ましく、20～90重量%が好ましい。

【0227】

「アジド化合物」

ネガ作用感応性組成物において使用されるアジド化合物としては、2,6-ビス(4-アジドベンザール)-4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドジフェニルスルフィド等が挙げられる。

本発明において、アジド化合物の含有量は、画像形成層の全固形分中、5～95重量%程度であり、10～90重量%が好ましく、20～80重量%が更に好ましい。

【0228】

「ジアゾ化合物」

ネガ作用感応性組成物において使用されるジアゾ化合物としては、例えばジアゾジアリールアミンと活性カルボニル化合物との縮合物の塩に代表されるジアゾ樹脂があり、感光性、水不溶性で有機溶剤可溶性のものが好ましい。

特に好適なジアゾ樹脂としては、例えば4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-3'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチル-4'-エトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン等とホルムアルデヒド、バラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、4,4'-ビス-メトキシメチルジフェニルエーテル等との縮合物の有機酸塩又は無機酸塩である。

【0229】

この際の有機酸としては、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ト

ルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸等が挙げられ、無機酸としては、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、チオシアン酸等が挙げられる。

【0230】

更に、特開昭54-30121号公報に記載の主鎖がポリエステル基であるジアゾ樹脂；特開昭61-273538号公報に記載の無水カルボン酸残基を有する重合体と、ヒドロキシル基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂；ポリイソシアネート化合物とヒドロキシル基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂等も使用しうる。

【0231】

本発明において、ジアゾ樹脂の含有量は、画像形成層全固形分に対して、0～40重量%程度が好ましい。また必要に応じて、2種以上のジアゾ樹脂を併用してもよい。

【0232】

「光若しくは熱重合開始剤」

ネガ作用感応性組成物において使用される光重合開始剤としては、画像形成に使用する光源の波長に対応する、公知の種々の光重合開始剤を、或いは2種以上の開始剤の併用系を適宜選択して使用することができる。

【0233】

400nm以上の可視光線、Arレーザー、半導体レーザーの第2高調波、SHG-YAGレーザーを光源とする場合にも、種々の光開始系が提案されており、例えば、米国特許第2,850,445号に記載のある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシンなど、或いは、染料と開始剤との組み合わせによる系、例えば、染料とアミンの複合開始系（特公昭44-20189号公報）、ヘキサアリールビイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系（特公昭45-37377号公報）、ヘキサアリールビイミダゾールとp-ジ

アルキルアミノベンジリデンケトンの系（特公昭47-2528号公報、特開昭54-155292号公報）、環状シス- α -ジカルボニル化合物と染料の系（特開昭48-84183号公報）、環状トリアジンとメロシアニン色素の系（特開昭54-151024号公報）、3-ケトクマリンと活性剤の系（特開昭52-112681号公報、特開昭58-15503号公報）、ビイミダゾール、スチレン誘導体、チオールの系（特開昭59-140203号公報）、有機過酸化化合物と色素の系（特開昭59-1504号公報、特開昭59-140203号公報、特開昭59-189340号公報、特開昭62-174203号公報、特公昭62-1641号公報、米国特許第4766055号）、染料と活性ハロゲン化合物の系（特開昭63-258903号公報、特開平2-63054号公報など）、染料とボレート化合物の系（特開昭62-143044号公報、特開昭62-150242号公報、特開昭64-13140号公報、特開昭64-13141号公報、特開昭64-13142号公報、特開昭64-13143号公報、特開昭64-13144号公報、特開昭64-17048号公報、特開平1-229003号公報、特開平1-298348号公報、特開平1-138204号公報など）、ローダニン環を有する色素とラジカル発生剤の系（特開平2-179643号公報、特開平2-244050号公報）、チタノセンと3-ケトクマリン色素の系（特開昭63-221110号公報）、チタノセンとキサントゲン色素、更にアミノ基或いはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和化合物を組み合わせた系（特開平4-221958号公報、特開平4-219756号公報）、チタノセンと特定のメロシアニン色素の系（特開平6-295061号公報）、チタノセンとベンゾピラン環を有する色素の系（特開平8-334897号公報）等を挙げることができる。

【0234】

また、特に、露光光源として赤外線レーザーを用いる場合には光重合開始剤として、光熱変換剤とラジカル発生剤との組み合わせが使用される。この組み合わせにより、光熱変換剤により生じた熱がラジカル発生剤を分解し、ラジカルを発生させ、そのラジカルが開始剤として機能することになる。この際のラジカル発生剤は、熱のみならず光により分解してラジカルを発生する化合物であればよく

、光若しくは熱重合開始剤として機能する。ラジカル発生剤として好ましい化合物は、オニウム塩が挙げられ、具体的にはヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩である。

また、光熱変換剤は、前記ポジ作用感応性組成物で用いられる光熱変換剤と同様のものが用いられる。

【0235】

これらの光若しくは熱重合開始剤の使用量は、後述する付加重合性不飽和化合物 100 重量部に対し、0.05～100 重量部、好ましくは 0.1～70 重量部、更に好ましくは 0.2～50 重量部の範囲で用いることができる。

【0236】

「付加重合性不飽和化合物」

ネガ作用感応性組成物において使用される付加重合性不飽和化合物としては、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上有する化合物の中から任意に選択することができる。例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち 2 量体、3 量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものである。

【0237】

モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。

【0238】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリ

レート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0239】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタアクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0240】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソル

ビトールテトラジクロトネート等がある。

【0241】

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

更に、前述のエステルモノマーの混合物も挙げることができる。

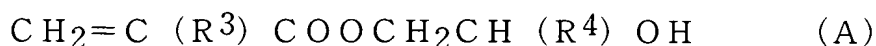
【0242】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0243】

その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記の一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0244】



(ただし、 R^3 及び R^4 は、それぞれH或いは CH_3 を示す。)

【0245】

また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応さ

せたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。更に、日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300～308 ページ（1984 年）に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。なお、これらの使用量は、全成分に対して 5～70 重量%、好ましくは 10～50 重量%である。

【0246】

本発明において、付加重合性不飽和化合物の含有量は、画像形成層全固形分に対して、5～95 重量%程度であり、5～80 重量%が好ましい。

【0247】

「アルカリ可溶性高分子化合物」

ネガ作用感応性組成物において使用されるアルカリ可溶性高分子化合物は、前記ポジ作用感応性組成物に用いられるアルカリ可溶性高分子化合物と同様である。その他にも、次のような高分子を使用することができる。

【0248】

側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体；例えば、特開昭 59-44615 号公報、特公昭 54-34327 号公報、特公昭 58-12577 号公報、特公昭 54-25957 号公報、特開昭 54-92723 号公報、特開昭 59-53836 号公報、特開昭 59-71048 号公報に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。

また同様に、側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体を使用することができる。この他に、水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。特に、これらの中で〔ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体及び〔アリル（メタ）アクリレート（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体が好適である。

【0249】

この他に、更に、水溶性有機高分子として、ポリピニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール

可溶性ポリアミドや2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も用いることができる。

また、特公平7-120040号公報、特公平7-120041号公報、特公平7-120042号公報、特公平8-12424号公報、特開昭63-287944号公報、特開昭63-287947号公報、特開平1-271741号公報、特開平11-352691号公報に記載のポリウレタン樹脂も用いることができる。

【0250】

これら高分子重合体は、側鎖にラジカル反応性基を導入することにより硬化皮膜の強度を向上させることができる。付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が、また、光照射によりラジカルになり得る官能基としては、メルカプト基、チオール基、ハロゲン原子、トリアジン構造、オニウム塩構造等が、また、極性基としてカルボキシル基、イミド基等が挙げられる。上記付加重合反応し得る官能基としては、アクリル基、メタクリル基、アリル基、スチリル基などエチレン性不飽和結合基が特に好ましいが、また、アミノ基、ヒドロキシ基、ホスホン酸基、燐酸基、カルバモイル基、イソシアネート基、ウレイド基、ウレイレン基、スルホン酸基、アンモニオ基から選ばれる官能基も有用である。

【0251】

組成物の現像性を維持するため、上記の高分子重合体は適当な分子量、酸価を有することが好ましい。重量平均分子量が5000から30万で、酸価0.2～5.0 meq/gの高分子重合体を使用することが好ましい。

【0252】

これらの高分子重合体は、全組成中に任意の量を混和させることができる。しかし、90重量%を超える場合には、形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは10～90%、より好ましくは30～80%である。また、光重合可能なエチレン性不飽和化合物と高分子重合体は、重量比で1/9～9/1の範囲とするのが好ましい。より好ましい範囲は2/8～8/2であり、更に好ましくは3/7～7/3である。

【 0 2 5 3 】

「酸発生剤」

ネガ作用感応性組成物において使用される酸発生剤は、前記ポジ作用感応性組成物で用いられる酸発生剤と同様である。

【 0 2 5 4 】

「酸架橋性化合物」

ネガ作用感応性組成物において使用される酸架橋性化合物とは、酸の存在下で架橋する化合物を指し、例えば、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基、若しくはアルコキシメチル基でポリ置換されている芳香族化合物及び複素環化合物が挙げられるが、その中でも好ましい例として、フェノール類とアルデヒド類を塩基性条件下で縮合させた化合物が挙げられる。

【 0 2 5 5 】

前記の化合物のうち好ましいものとしては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドを前記のように塩基性条件下で縮合させた化合物、同様にして、m-クレゾールとホルムアルデヒドから得られる化合物、ビスフェノールAとホルムアルデヒドから得られる化合物、4, 4'-ビスフェノールとホルムアルデヒドから得られる化合物、その他、GB第2, 082, 339号にレゾール樹脂として開示された化合物等が挙げられる。

これらの酸架橋性化合物は、重量平均分子量が500～100,000で数平均分子量が200～50,000のものが好ましい。

【 0 2 5 6 】

他の好ましい例としては、EP-A第0, 212, 482号に開示されているアルコキシメチル又はオキシラニルメチル基で置換された芳香族化合物、EP-A第0, 133, 216号、DE-A第3, 634, 671号、DE第3, 711, 264号に開示された単量体及びオリゴマーメラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0, 212, 482号に開示されたアルコキシ置換化合物等がある。

更に他の好ましい例は、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル、N-アルコキシメチル又はN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホル

ムアルデヒド誘導体である。このなかでは、N-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

また、低分子量又はオリゴマーシラノールは、ケイ素含有架橋剤として使用できる。これらの例は、ジメチルー及びジフェニルーシランジオール、並びに既に予備縮合されかつこれらの単位を含有するオリゴマーであり、例えば、E P - A 第0, 377, 155号に開示されたものを使用できる。

【0257】

「その他の成分」

本発明の平版印刷版原版のポジ型及びネガ型画像形成層（以下、単に、画像形成層と称する。）には、種々の平版印刷版の特性を得るため、必要に応じて上記以外に種々の化合物を添加してもよい。

【0258】

（熱重合禁止剤）

本発明における画像形成層の中でも、光若しくは熱重合性のネガ型画像形成層には、その製造中或いは保存中において、重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチルー-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス（3-メチルー-6-tert-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-メチルー-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、感光層全組成物中の不揮発性成分の重量に対して約0.01重量%～約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物中の不揮発性成分に対して約0.5重量%～約10重量%が好ましい。

【0259】

（着色剤）

本発明の平版印刷版原版の画像形成層には、可視光域に大きな吸収を持つ染料若しくは顔料を画像の着色剤として使用することができる。

具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）など、或いは特開昭62-293247号公報に記載されている染料、及び、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料を挙げることができる。

これらの染料若しくは顔料は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画像形成層の全固形分に対し、0.01～10重量%の割合である。

【0260】

また、本発明の平版印刷版原版の画像形成層には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0261】

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

両面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の平版印刷版原版の画像形成層に占

める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

【0262】

更に、本発明の平版印刷版原版の画像形成層には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタアクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【0263】

これら以外にも、前述のオニウム塩やハロアルキル置換されたs-トリアジン、及びエポキシ化合物、ビニルエーテル類、更には特願平7-18120号に記載のヒドロキシメチル基を持つフェノール化合物、アルコキシメチル基を有するフェノール化合物等を添加してもよい。

【0264】

本発明において、画像形成層は、通常前記各成分を溶媒に溶かして、上述の親水性表面上に塗布することにより形成される。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、トルエン、水等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独或いは混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる親水性表面上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば、一般的に0.5～5.0 g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転

塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録膜の皮膜特性は低下する。

【0265】

本発明における平版印刷版原版の画像形成層には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、画像形成層の全固形分中、0.01～1重量%、更に好ましくは0.05～0.5重量%である。

【0266】

本発明における平版印刷版原版の画像形成層の膜厚は、 $0.1\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.5\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ である。膜厚が薄すぎると耐刷性が低下し、厚すぎる場合には印刷物の細線再現性が悪くなる。

【0267】

<平版印刷版原版の露光及び現像>

上記のようにして作製された本発明の平版印刷版原版は、通常、像露光、現像処理を施される。

像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。また、i線、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー等が挙げられる。本発明においては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

【0268】

また、レーザの出力は100mW以上が好ましく、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザデバイスを用いることが好ましい。また、1画素あたりの露光時間は20 μ 秒以内であることが好ましい。ネガ型画像形成層に照射されるエネルギーは10～300mJ/cm²であることが好ましい。

【0269】

像露光後、本発明の平版印刷版原版は、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。

現像に用いられる現像液及び補充液としては、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、第3リン酸ナトリウム、第3リン酸カリウム、第3リン酸アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、第2リン酸カリウム、第2リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ほう酸ナトリウム、ほう酸カリウム、ほう酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

これらのアルカリ剤は単独若しくは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0270】

更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液と同じもの又は、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【0271】

現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。

現像液中には界面活性剤を1～20重量%加えることが好ましく、より好ましくは、3～10重量%の範囲である。界面活性剤の添加量が1重量%未満である

と現像性向上効果が十分に得られず、20重量%を超えて添加すると画像の耐摩耗性など強度が低下するなどの弊害が出やすくなる。

好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。具体的には、例えば、ラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、例えば、イソプロピルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、イソブチルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、ポリオキシエチレングリコールモノナフチルエーテル硫酸エステルのナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩などのようなアルキルアリアルスルホン酸塩、第2ナトリウムアルキルサルフェートなどの炭素数8～22の高級アルコール硫酸エステル類、セチルアルコールリン酸エステルのナトリウム塩などの様な脂肪族アルコールリン酸エステル塩類、例えば $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$ などのようなアルキルアミドのスルホン酸塩類、例えば、ナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステルなどの二塩基性脂肪族エステルのスルホン酸塩類、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムメトサルフェートなどのアンモニウム塩類、例えば、ステアラミドエチルジエチルアミン酢酸塩などのアミン塩、例えば、グリセロールの脂肪酸モノエステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸モノエステルなどの多価アルコール類、例えば、ポリエチレングリコールモノナフチルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(ノニルフェノール)エーテルなどのポリエチレングリコールエーテル類などが含まれる。

【0272】

好ましい有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが挙げられ、更に好ましくは水に対する溶解度が5重量%以下のものから選ばれる。例えば1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニルプロパノール、1,4-フェニルブタノール、2,2-フェニルブタノール、1,2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコー

ル、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール及び3-メチルシクロヘキサノール等を挙げることができる。有機溶媒の含有量は、使用時の現像液の総重量に対して1～5重量%が好適である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶媒の量が増すにつれ、界面滑性剤の量は増加させることが好ましい。これは界面活性剤の量が少ない状態で、有機溶媒の量を多く用いると有機溶媒が溶解せず、従って良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0273】

更に、現像液及び補充液には必要に応じて、消泡剤、硬水軟化剤のような添加剤を含有させることもできる。硬水軟化剤としては、例えば、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}(\text{NaO}_3\text{P})\text{PO}_3\text{Na}_2$ 、カルゴン（ポリメタリン酸ナトリウム）などのポリリン酸塩、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；とドロキシエナルエテレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 2-ジアミノシクロヘキサントテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、1, 3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他、2-ホスホノブタントリカルボン酸-1, 2, 4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホスホノブタノントリカルボン酸-2, 3, 4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ホスホノエタントリカルボン酸-1, 2, 2、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。このような硬水軟化剤の最適量は、使用される硬水の硬度及びその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中に0.01～5重量%、より好ましくは0.01～0.5重量%の範囲で含有させうる。

【0274】

更に、自動現像機を用いて、該平版印刷版を現像する場合には、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。この場合、米国特許第4, 882, 246号に記載されている方法で補充することが好ましい。

【0275】

このような界面活性剤、有機溶剤及び還元剤等を含有する現像液としては、例えば、特開昭51-77401号公報に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、アルカリ剤及び水からなる現像液組成物、特開昭53-44202号公報に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、及び水溶性亜硫酸塩を含む水性溶液からなる現像液組成物、特開昭55-155355号公報に記載されている、水に対する溶解度が常温において10重量%以下である有機溶剤、アルカリ剤、及び水を含有する現像液組成物等が挙げられ、本発明においても好適に使用される。

【0276】

以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の平版印刷版の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせる用いることができる。

【0277】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷版原版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。

また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用で

きる。

【 0 2 7 8 】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版とした場合にはバーニング処理が施される。

平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭 6 1 - 2 5 1 8 号、同 5 5 - 2 8 0 6 2 号、特開昭 6 2 - 3 1 8 5 9 号、同 6 1 - 1 5 9 6 5 5 号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

【 0 2 7 9 】

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ又はスキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

整面液の塗布量は一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ (乾燥重量) が適当である。

【 0 2 8 0 】

整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：B P - 1 3 0 0）等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で 1 ～ 2 0 分の範囲が好ましい。

【 0 2 8 1 】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の従来行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

【 0 2 8 2 】

このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ

、多数枚の印刷に用いられる。

【0283】

【実施例】

以下、本発明を以下の実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

【0284】

[実施例1]

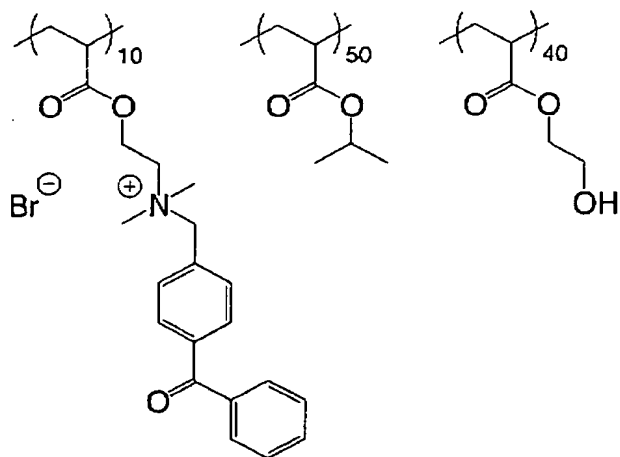
[親水性表面を有する支持体の作製]

(特定重合開始ポリマーの合成)

300mlの三口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル (MFG) 30gを加え75度に加熱した。そこに、[2-(Acryloyloxy)ethyl] (4-benzoylbenzyl)dimethyl ammonium bromide 8.1gと、2-Hydroxyethylmethacrylate 9.9gと、isopropylmethacrylate 13.5gと、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 0.43gと、プロピレングリコールモノメチルエーテル (MFG) 30gと、の溶液を2.5時間かけて滴下した。その後、反応温度を80度に上げ、更に2時間反応させ、下記特定重合開始ポリマーAを得た。

【0285】

【化41】



【0286】

(重合開始層の形成)

膜厚 0.188 mm のポリエチレンテレフタレートフィルム (製品名: M4100、東洋紡社製) を基材として用い、その表面に下記の重合開始層塗布液をロッドバー 18 番を用いて塗布し、110℃で10分乾燥・架橋反応させた。得られた重合開始層の膜厚は 9.3 μ m であった。

【0287】

(重合開始層塗布液)

- | | |
|-----------------------------|--------|
| ・ 上記特定重合開始ポリマー A | 0.4 g |
| ・ TDI (トリレンジイソシアネート) | 0.16 g |
| ・ プロピレングリコールモノメチルエーテル (MFG) | 1.6 g |

【0288】

(親水性表面の形成)

重合開始層が形成された基材を、アクリル酸 Na (10 wt %、溶媒: 水) 溶液に浸漬し、アルゴン雰囲気下で 400 w 高圧水銀灯を使用し 30 分間光照射した。光照射後、得られた基材をイオン交換水で良く洗浄し、アクリル酸がグラフト重合された親水性表面を得た。その結果、実施例 1 における親水性表面を有する PET フィルム支持体を得た。

【0289】

[ポジ型画像形成層の形成]

得られた支持体に、以下のポジ型画像形成層用塗布液を塗布量 1.0 g/m² になるよう塗布したのち、TABAI 社製、PERFECT OVEN PH200 にて Wind Control を 7 に設定して 140 度で 50 秒間乾燥し、ポジ型画像形成層を形成し、実施例 1 におけるポジ型平版印刷版原版 1 を作製した。

【0290】

(ポジ型画像形成層塗布液)

- | | |
|--|-------|
| ・ ナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化合物 | 0.9 g |
|--|-------|

- ・ビクトリアピュアーブルーBOH 0.05 g
- ・クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂 2.0 g
(メタ、パラ比6:4、重量平均分子量1800)
- ・メチルエチルケトン 20 g
- ・メチルアルコール 7 g

【0291】

[平版印刷版原版の評価]

得られた実施例1におけるポジ型平版印刷版原版を、以下の方法で、露光、現像及び印刷を行い、得られた印刷物の汚れ性を評価した。

得られた実施例1におけるポジ型平版印刷版用原版を富士フイルム社製ステップガイドを通してPSライトで露光した後、富士フイルム社製現像液DP-4 (1:8)を仕込んだ自動現像機を通して処理した。次いで、ハイデルKOR-D印刷機で印刷した。

その結果、実施例1におけるポジ型平版印刷版を用いた印刷では、汚れ性の低い高画質の印刷物が得られた。また、その後も連続的に印刷を継続したところ、実施例1における平版印刷版は、10,000枚印刷しても非画像部に汚れのない良好な印刷物が得られ、優れた親水性が維持されると共に、高い耐刷性を有していることがわかった。

【0292】

[実施例2]

実施例1において用いた親水性表面を有する支持体を用い、その支持体上に、以下のネガ型画像形成層用塗布液を塗布量 1.0 g/m^2 になるよう塗布したのち、TABA社製、PERFECT OVEN PH200にてWind Controlを7に設定して140度で50秒間乾燥し、ネガ型画像形成層を形成し、実施例1におけるネガ型平版印刷版原版を作製した。

【0293】

(ネガ型画像形成層塗布液)

- ・IRG22 (IR染料、日本化薬製) 0.1 g
- ・下記架橋剤A 0.21 g

- ・フェノールホルムアルデヒドノボラック 2.1 g
(重量平均分子量 12000)
- ・ジフェニルヨードニウム-9, 10-
ジメトキシアントラセンスルホネート 0.02 g
- ・メガファック F-176 0.06 g
(大日本インキ化学工業(株)製フッ素系界面活性剤)
- ・メチルエチルケトン 15 g
- ・2-メトキシ-1-プロパノール 12 g

【0294】

(架橋剤Aの合成法)

1- $[\alpha$ -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha, \alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン 20 g を水酸化カリウム水溶液(10%) 100 ml に溶解させた。この反応液にホルマリン(37%) 60 ml を室温で攪拌しながら1時間かけて滴下した。反応液を室温にて更に6時間攪拌した後、硫酸水溶液中に投入し、晶析させた。得られたペースト状沈殿をよく水洗した後、メタノール 30 ml を用いて再結晶することにより、白色粉末を得た。収量は 20 g であった。

得られた化合物は、NMRにより 1- $[\alpha$ -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha, \alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンのヘキサメチロール化合物であることがわかった。逆相 HPLC (カラム: Shimpack CLC-ODS (島津製作所製)、溶媒: メタノール/水 = 60/40 \rightarrow 90/10) によるヘキサメチロール化合物の純度は 92% であった。

このヘキサメチロール化合物 20 g をメタノール 1000 ml に加温溶解させ、濃硫酸 1 ml を加え 12 時間加熱還流した。反応液を冷却後、炭酸カリウム 2 g を加え、更に攪拌後、濃縮し、酢酸エチル 300 ml を加え、水洗、乾燥後、溶媒を留去し、白色固体を得た。収量は 22 g であった。

得られた化合物(架橋剤A)は、NMRにより 1- $[\alpha$ -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha, \alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)

）エチル〕ベンゼンのヘキサメトキシメチル化合物であることがわかった。逆相 HPLC（カラム：Shimpac CLC-ODS（島津製作所製）、溶媒：メタノール／水＝60／40→90／10）によるヘキサメトキシメチル化合物の純度は90％であった。

【0295】

〔平版印刷版原版の評価〕

得られた実施例2におけるネガ型平版印刷版原版を、以下の方法で、露光、現像及び印刷を行い、得られた印刷物の汚れ性を評価した。

得られた実施例2におけるネガ型平版印刷版原版を、ヒートモードレーザとしての半導体レーザ（波長825nm、ビーム径： $1/e^2 = 6\mu m$ ）を用い、線速度8m/secで版面出力110mWに調節し、露光した。露光後、110℃で1分間加熱処理した後、富士写真フイルム（株）製現像液DP-4（1：8）、リンス液FR-3（1：7）を仕込んだ自動現像機を通して処理した。次いで、富士写真フイルム（株）製ガムGU-7（1：1）で版面を処理し、ハイデルKOR-D機で印刷した。

【0296】

その結果、実施例2におけるネガ型平版印刷版を用いた印刷では、汚れ性の低い高画質の印刷物が得られた。また、その後も連続的に印刷を継続したところ、実施例2における平版印刷版は、10,000枚印刷しても非画像部に汚れのない良好な印刷物が得られ、優れた親水性が維持されると共に、高い耐刷性を有していることがわかった。

次に、この実施例2におけるネガ型平版印刷版原版を、45℃、相対湿度75％で14日間保存し、上記と同様の方法で露光、現像及び印刷を行ったが、同様に非画像部に汚れのない良好な印刷物が得られた。この際、12,000枚の良好な印刷物が得られた。

このことから、実施例2におけるネガ型平版印刷版原版は、高温高湿雰囲気下での保存安定性にも優れていることが明らかとなった。

【0297】

【発明の効果】

本発明のポジ型平版印刷版原版は、厳しい印刷条件においても、印刷汚れ性が改善されると共に耐刷性に優れ、汚れの無い高品質の画像を多数形成し得るという効果を奏する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 厳しい印刷条件においても、印刷汚れ性が改善されると共に耐刷性に優れ、汚れの無い高品質の画像を多数形成することの可能なポジ型又はネガ型の平版印刷版原版を提供することを目的とする。

【解決手段】 基材及び親水性表面からなる支持体上に、画像形成層を設けた平版印刷版原版であって、

前記親水性表面が、前記基材上に設けられた、側鎖に重合開始能を有する官能基及び架橋性基を有するポリマーを架橋反応により固定化してなる重合開始層に、重合性基を有する親水性化合物を直接結合させて形成されることを特徴とする平版印刷版原版。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 8 7 8 1 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社